

**Thermochemische Untersuchungen an
metallischen Mischphasen**

Franz Huber



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41554010_0045

Thermochemische Untersuchungen an metallischen Mischphasen

Kalorimetrische Bestimmung der Bildungswärmen im System Silber-Zink
(Ag(s) + Zn(s)) und der Mischungswärme im System Wismut-Zinn
(Bi(l) + Sn(l)) bei 475°C

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

Hohen Naturwissenschaftlichen Fakultät

der

Ludwig-Maximilians-Universität

München



vorgelegt

von

Franz Huber

aus

Ellighofen Kr. Kaufbeuren

Mai 1957

Theoretische Grundlagen der mündlichen Prüfung

Klassische Methode der mündlichen Prüfung im Jahr 1950-1951
(1950 + 1951) und der mündlichen Prüfung im Jahr 1952-1953
(1952 + 1953) mit 1954

1. Einführung

2.

3. Einführung der mündlichen Prüfung

4.

5. Die mündliche Prüfung

6.

7. Die mündliche Prüfung

8.



9.

10.

11. Die mündliche Prüfung

12.

13. Die mündliche Prüfung

14.

Berichtersteller: Prof. Dr. G.-M. Schwab

Tag der mündlichen Prüfung: 10. Juli 1957

Die vorliegende Arbeit wurde am Physikalisch-Chemischen Institut der Universität München ausgeführt.

Meinem hochverehrten Lehrer,

Herrn Prof. Dr. G.-M. Schwab,

möchte ich an dieser Stelle für das stets gezeigte Interesse sowie für seine wohlwollende Förderung meiner Arbeit herzlich danken.

Ebenso danke ich

Herrn Dr. F. E. Wittig

für das Thema, seine wertvollen Ratschläge und für die bei der Arbeit erwiesene Anleitung.

Inhaltsverzeichnis

	Seite
Einleitung	1
A. Beschreibung des Hochtemperaturkalorimeters	3
1. Aufbau	3
2. Eichung und Prüfung	7
3. Thermisches Verhalten	17
B. Die Bildungswärmen im System Silber-Zink	25
1. Bestimmung der Bildungswärmen	25
a) Herstellung der Legierungen	26
b) Prüfung der Legierungen	26
c) Messung der Lösungswärmen von Silber in flüssigem Zink bei 475°C	28
d) Messung der Lösungswärmen der Silber-Zink-Legierungen in flüssigem Zink bei 475°C	31
e) Berechnung der Bildungswärmen der Silber-Zink- Legierungen (475°C)	31
f) Berechnung der Mischungswärmen des Systems Silber-Zink (475°C)	32
2. Vergleich mit Literaturwerten	35
3. Diskussion der Bildungswärmen der Silber-Zink-Legierungen . . .	39
C. Die Mischungswärmen flüssiger Wismutlegierungen	43
1. Bestimmung der Mischungswärmen des Systems Wismut-Zinn bei 475°C	43
2. Vergleich mit Literaturwerten	44
3. Diskussion der Mischungswärmen von Wismut-Legierungen	46
Zusammenfassung	50
Literaturverzeichnis	52

Einleitung

Versucht man die Bildungswärmen fester und flüssiger metallischer Mischphasen nach systematischen und theoretischen Gesichtspunkten zu diskutieren, so muss man feststellen, dass experimentell bestimmte Daten entweder gänzlich fehlen oder häufig die Ergebnisse verschiedener Autoren und Messmethoden nicht besser als auf 10% übereinstimmen. Mit welcher Messmethode der Absolutwert von Bildungswärmen aber am sichersten gefunden werden kann, war bisher nicht zu entscheiden. Es ist auch anzunehmen, dass feinere Einzelheiten im Verlauf der Bildungswärmen bei Änderung der Konzentrationen noch nicht entdeckt werden konnten.

Anfangs benutzte man für die Bestimmung der Bildungswärmen der metallischen Mischphasen hauptsächlich die thermodynamische Auswertung von Gleichgewichtsmessungen (EMK- und Dampfdruckmessungen). Diese liefern zunächst die partielle freie Enthalpie $\overline{\Delta G}$. Aus der Temperaturabhängigkeit dieser Grösse erhalten wir die partielle Entropie $\overline{\Delta S}$ ($\Delta S = -\partial G / \partial T$) und aus beiden Werten durch Umrechnung nach Gibbs-Duhem-Margules die integrale Bildungswärme $\Delta H (= \Delta G + T \Delta S)$. Diese Bildungswärme kann wegen der häufig notwendigen Umrechnung der partiellen Grössen einer Komponente auf die der anderen meist nur ungenau angegeben werden. Ausserdem ist teilweise die Temperaturabhängigkeit der freien Enthalpie nicht bekannt.

Auch eine direkte kalorimetrische Bestimmung der integralen Bildungswärme ΔH führte bisher ebenfalls nur zu ungenauen Daten.

Bei Zimmertemperaturkalorimetern ist, obgleich sie eine hohe Messgenauigkeit aufweisen können, eine sehr genaue Bestimmung der Bildungswärmen metallischer Mischphasen prinzipiell nicht möglich: die Bildungswärmen ergeben sich nämlich meistens als kleine Differenzen grosser Zahlen (Verbrennungs- oder Lösungswärmen der Legierungen und der beiden Komponenten), so dass trotz guter kalorimetrischer Messungen der Fehler in den Endergebnissen sehr hoch sein kann. Ausserdem gibt es nur für relativ wenige Systeme geeignete Lösungsmittel, in denen sowohl die Legierungen, als auch die Komponenten gut löslich sind. Bei der direkten Vereinigung der geschmolzenen Metalle im Kalorimeter muss die eingebrachte Enthalpie der Proben, die meist nur ungenau bekannt ist, berücksichtigt werden.

Bei der Verwendung von Hochtemperaturkalorimetern lassen sich diese erwähnten Schwierigkeiten umgehen: Die Lösungswärmen der Legierungen und der Komponenten in flüssigen Metallen sind nämlich im allgemeinen von gleicher Grössenordnung wie die Bildungswärmen selbst. Bei der Mischung flüssiger

Metalle im Hochtemperaturkalorimeter wird eine Berücksichtigung der Enthalpien überflüssig. Es kommt ausserdem noch hinzu, dass die Bildungswärme vieler metallischer Systeme nur bei hohen Temperaturen gemessen werden kann und erst so umfassende thermochemische Daten erhalten werden können. Aber bisher scheiterten bei Hochtemperaturkalorimetern eine zuverlässige Messung aus apparativen Gründen: Die notwendige Messgenauigkeit und Empfindlichkeit der bekannten Hochtemperaturkalorimeter waren zu gering.

Mit dem in einer anderen Arbeit (Lit. 1) von uns ausführlich beschriebenen Hochtemperaturkalorimeter (bis 550°C) erzielen wir eine völlig ausreichende absolute Messgenauigkeit von 1% und eine Empfindlichkeit von 4 Joule. Wir verfolgten nämlich beim Bau unseres Hochtemperaturkalorimeters besonders das Ziel, auch solche Systeme einer exakten Messung zugänglich zu machen, die wegen ihrer kleinen Bildungswärmen bisher noch nicht untersucht werden konnten. Unser Kalorimeter unterscheidet sich also von den bisher bekannten Hochtemperaturkalorimetern hinsichtlich der Empfindlichkeit und Genauigkeit um mindestens eine Grössenordnung. So ist es uns nunmehr möglich, nicht nur die Bildungswärmen richtig angeben zu können, sondern auch Feinheiten im Verlauf der Bildungswärmen, wie z.B. im System Silber-Zink, zu erfassen.

In der hier vorliegenden Arbeit soll neben dem Aufbau unseres Hochtemperaturkalorimeters vor allem sein thermisches Verhalten genau beschrieben werden. Dabei konnten wir allgemein gültige Gesichtspunkte gewinnen für die Genauigkeit von Hochtemperaturkalorimetern in Abhängigkeit von den Kalorimeterdaten. Wir benutzten sodann unser Hochtemperaturkalorimeter zur Messung von Bildungswärmen metallischer Mischphasen.

Für eine systematische Untersuchung von Bildungswärmen lag es nahe, mit den Hume-Rotheryschen Systemen zu beginnen, da diese bisher theoretisch am besten untersucht worden sind. Ausserdem hatten bereits F. E. WITTIG u. G. PILLER (Lit. 2) in der γ -Phase des Systems Aluminium-Magnesium einen steilen Anstieg der Bildungswärme mit zunehmendem Magnesiumgehalt gemessen. Wir bestimmten deshalb die Bildungswärme im System Silber-Zink, da diese eine relativ ausgedehnte γ -Phase besitzt.

Der letzte Teil dieser Arbeit umfasst die Messungen der Mischungswärmen des Systems Wismut-Zinn. Wir wollen damit im Anschluss an unsere früheren Messungen (Wismut-Blei) die Untersuchung der Mischungswärmen von Wismut-Legierungen fortsetzen.

A. Beschreibung des Hochtemperaturkalorimeters

Wie schon erwähnt, haben wir für die kalorimetrische Bestimmung von Bildungswärmen ein Hochtemperaturkalorimeter verwendet, dessen genaue Beschreibung in einer früheren Arbeit (Lit. 1) enthalten ist. Wir wollen deshalb an dieser Stelle nur mehr einen kurzen Überblick über den apparativen Aufbau geben. Bei der Eichung des Kalorimeters mit einer Zinkprobe für die Messung der Lösungswärmen der Ag-Zn-Legierungen haben sich jedoch besondere Eigenschaften des Kalorimeters ergeben, so dass wir in dieser Arbeit das thermische Verhalten des Hochtemperaturkalorimeters genauer untersuchen wollen.

Bei der Verwendung von flüssigem Zink als Probenfüllung erhöht sich nämlich gegenüber unseren früheren Messungen (Wismut-Blei) die Wärmekapazität der Probe wegen der grösseren spezifischen Wärme des Zinks, so dass die Abkühlung des Kalorimeters in der Nachperiode stärker gehemmt wird. Die Auswertung der Temperatur-Zeit-Kurve des Kalorimeters mit dem üblichen Auswertverfahren von Regnault-Pfaundler ergibt dadurch verschiedene Wasserwerte, je nach dem ob die Wärme in der Eichheizung oder im Kalorimetermantel entwickelt wird (W_i und W_a). Mit einem neuen Auswertverfahren jedoch, das den exponentiellen Temperaturabfall des Kalorimeters in der Nachperiode berücksichtigt, können wir wiederum praktisch Übereinstimmung der beiden Wasserwerte (W_i und W_a) erreichen. Allerdings hat dieses Auswertverfahren den Nachteil, dass die Reproduzierbarkeit der Messungen um den Faktor 2 verschlechtert wird und ausserdem Wärmetönungen unter 200 Joule nur mehr ungenau bestimmt werden können. Dieser Nachteil lässt sich aber dadurch umgehen, dass man die Wärmekapazität der Probe konstant hält und den Wasserwert des Kalorimeters nur mit Innenheizung bestimmt ($W_i = Q_{el} \Delta \vartheta$; Q_{el} = elektrische Wärmemenge bei der Eichung, $\Delta \vartheta$ = Temperaturerhöhung des Kalorimeters). Bei gleicher Wärmekapazität der Messprobe kann dieser bei der Eichung mit Innenheizung bestimmte Wasserwert des Kalorimeters (W_i) zur Berechnung der Reaktionswärme (Q_r) ohne Einführung eines Absolutfehlers benutzt werden ($Q_r = W_i \cdot \Delta \vartheta$).

1. Aufbau des Hochtemperaturkalorimeters.

Bei einer Betrachtung der bisherigen Hochtemperaturkalorimeter müssen wir feststellen, dass bei diesen Apparaturen weder die erzielte Empfindlichkeit, noch die relative und absolute Genauigkeit für eine genaue Bestimmung von Bildungswärmen metallischer Mischphasen ausreichen können. Der Grund hierfür ist in erster Linie durch die geringe Temperaturkonstanz der Hochtemperaturthermostaten bei diesen Apparaturen bedingt. Hochtemperaturkalorimeter haben nämlich wegen ihrer notwendigerweise geringen Abmessungen einen kleinen

Wasserwert und sind deshalb als Mikrokalorimeter besonders gegenüber Schwankungen der Thermostatentemperatur sehr empfindlich. Auch die sogenannten adiabatischen Kalorimeter, bei denen die Thermostatentemperatur den Temperaturänderungen des Kalorimeters nachgeregelt wird, um eine Wärmeabgabe des Kalorimeters zu verhindern, besitzen nicht die notwendige Genauigkeit und Empfindlichkeit. So konnten mit dem bekannten Hochtemperaturkalorimeter von O. KUBASCHEWSKI u. A. WÄLTER (Lit. 3) Wärmetönungen von 1200 J nur mehr unter erheblichen Schwierigkeiten gemessen werden (Genauigkeit 5 - 10 %).

Von diesen beiden Messmethoden schien uns aber die erstere für eine höhere Messgenauigkeit besser geeignet zu sein. Wir waren nämlich der Ansicht, dass es leichter realisierbar sein dürfte, die notwendige konstante Thermostatentemperatur (0.002°) einzuhalten, als einen mit endlicher Totzeit und Zeitkonstanten behafteten Thermostaten einer plötzlichen Temperaturänderung des Kalorimeters adiabatisch nachzuregeln.

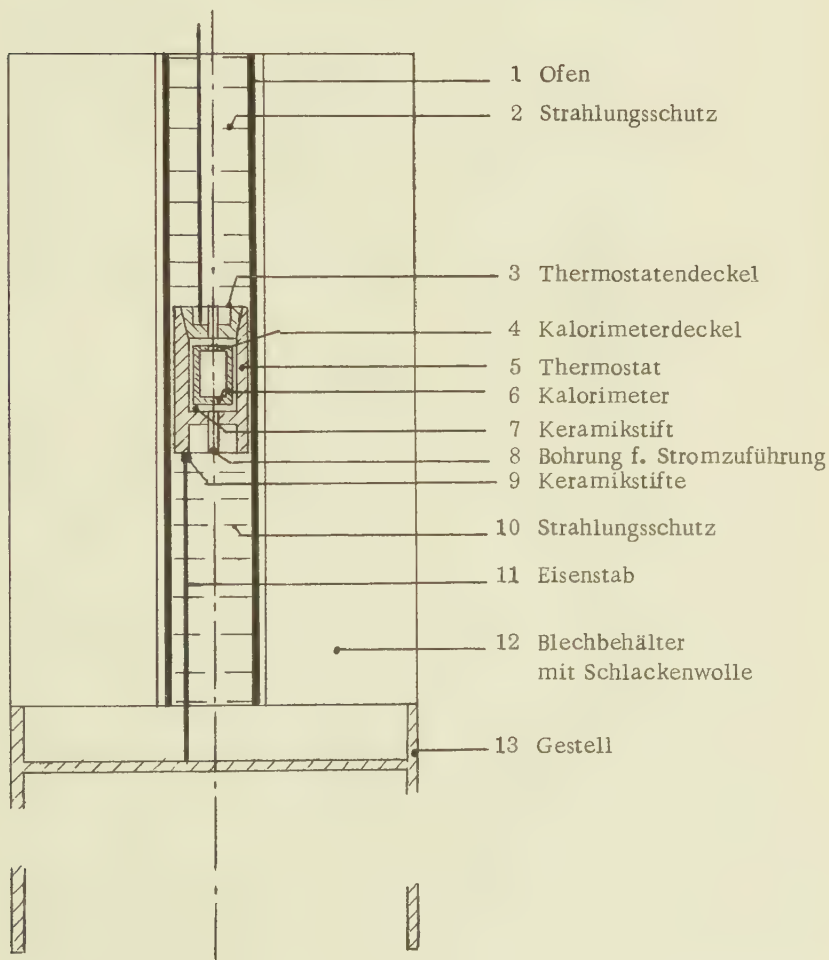
Durch die Entwicklung eines geeigneten Thermostaten und elektrische Eichung ist es uns gelungen, mit unserem Hochtemperaturkalorimeter eine für die vorliegende Aufgabe durchaus ausreichende absolute Messgenauigkeit von 1% und eine Empfindlichkeit von 4 Joule zu erreichen.

Im folgenden wollen wir nun kurz den Bau unseres Hochtemperaturkalorimeters beschreiben:

Das Hochtemperaturkalorimeter (Abb. 1) besteht aus einem elektrischen Ofen (1), einem Thermostaten (5), einem Kalorimeter mit Reaktionsgefäß (6) und dem Mess- und Regelteil (Abb. 2). Der Thermostat, der das Kalorimeter enthält, steht in der Mitte eines elektrischen Ofens (Keramikkrohr 100/120 mm mit Kanthaldrahtwicklung). Die Temperatur dieses elektrischen Ofens wird mit einem Ni-CrNi-Thermoelement gemessen, das zur besseren Rückführung in unmittelbarer Nähe der Heizwicklung angebracht ist und mit einem Fallbügelregler (Zwei-Punkt-Regler) geregelt. Die Temperaturkonstanz des Thermostaten beträgt somit etwa 0.1°C . Durch die Verwendung des langen (800 mm), aber relativ engen ($\varnothing$ 100 mm) Ofens erreichten wir, dass innerhalb des Thermostaten nur mehr ein geringes Temperaturgefälle von oben nach unten auftritt (etwa 3° bei 500°C). Diese günstige Temperaturverteilung wird natürlich auch durch den Strahlungsschutz aus runden Eisenblechen ober- und unterhalb des Thermostaten (2, 11) erreicht.

Die Temperatur des Thermostaten haben wir dann einige Grad über der Ofentemperatur eingestellt, um Schwankungen der Ofentemperatur und vor allem die Wärmeabgabe des Kalorimeters bei der Messung ausregeln zu können. Die Schaltung für die Thermostatenheizung zeigt Abb. 3. Mit vier Thermo-

Abb. 1 Hochtemperaturkalorimeter (Gesamtansicht)



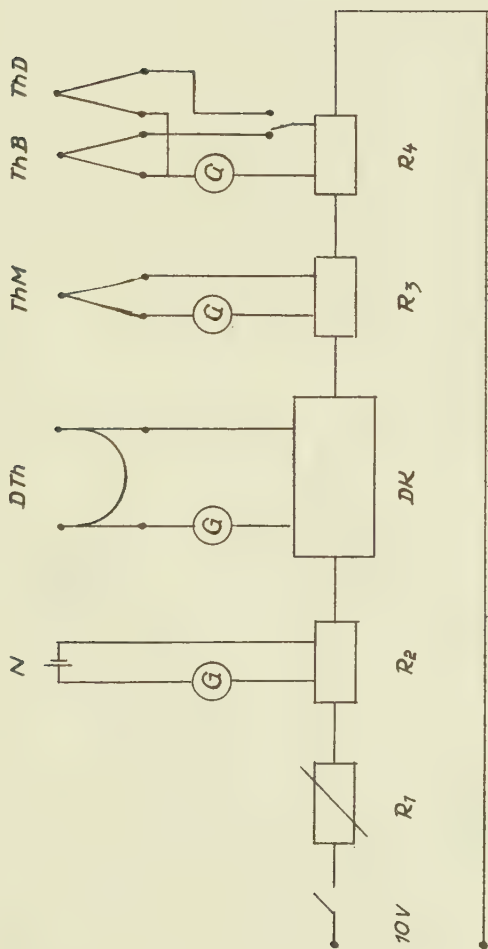


Abb. 2 Schaltung des Kompensationskreises

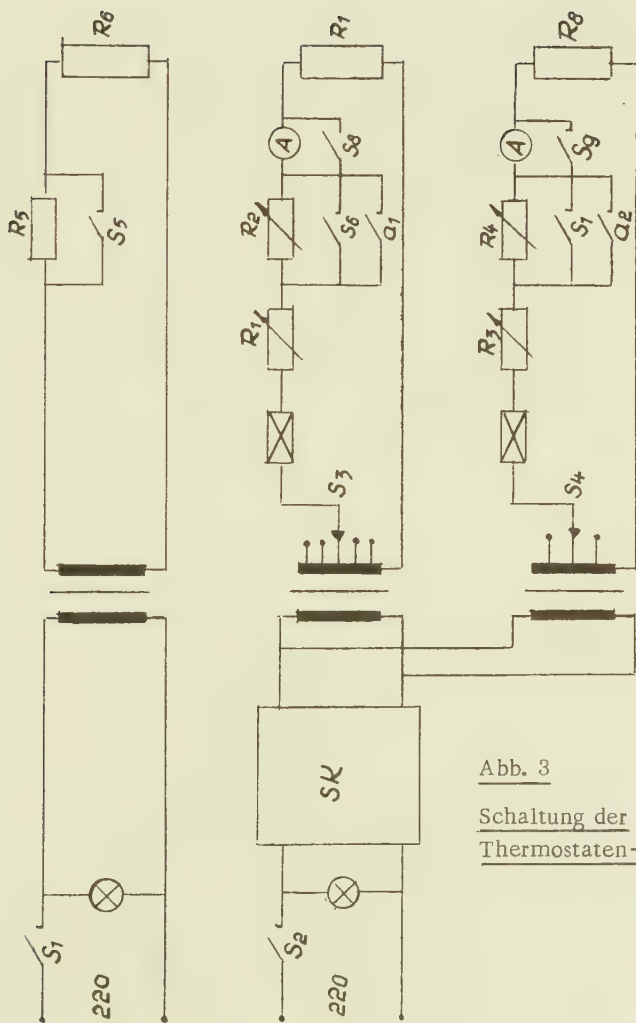


Abb. 3

Schaltung der
Thermostaten-Heizung

Abb. 4a

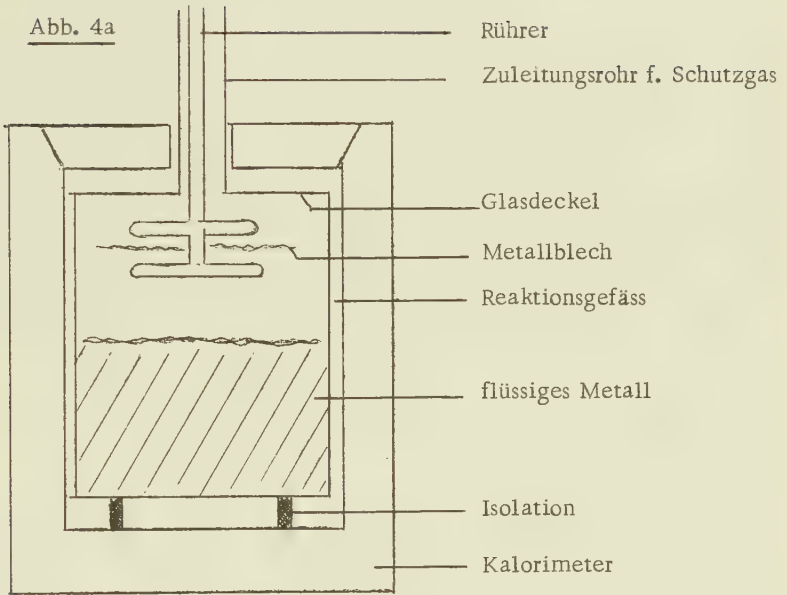
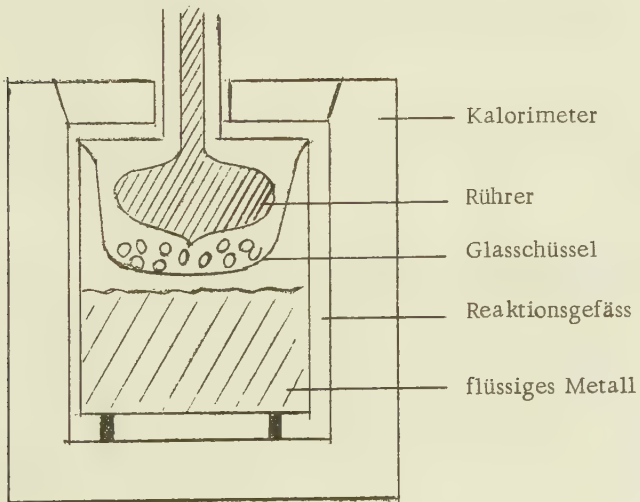


Abb. 4b



elementen (Abb. 2 ThM) wird diese Thermostatentemperatur in Kompensations-schaltung gemessen und mit einem linearisierten Photozellenregler (Lit. 4) auf 0.002°C konstant geregelt. Die Temperaturgleichheit zwischen Boden und Dekkel des Thermostaten können wir durch Thermoelemente kontrollieren und durch entsprechende Zusatzheizungen erreichen. Die geringe Genauigkeit der bisherigen Hochtemperaturkalorimeter war vermutlich auch dadurch bedingt, dass bei den verwendeten kurzen Öfen ein starkes Temperaturgefälle vorhanden war. Durch starke Zusatzheizungen wurde dann zwar die Wärmeabgabe des Thermostaten nach oben und unten verringert, aber eine gute Temperaturkonstanz des Thermostaten konnte nicht mehr erreicht werden (bestenfalls hundertstel Grad). Wie wir aber festgestellt haben, verbessert eine Steigerung der Temperaturkonstanz des Thermostaten von hundertstel Grad auf tausendstel Grad die Messgenauigkeit unseres Hochtemperaturkalorimeters von 2.5% auf 0.8%. Die Temperaturerhöhung des Kalorimeters gegenüber dem Thermostaten wird mit einem Differentialthermoelement mit vier Lötstellen (Abb. 2, DTh) mit einem Dieselhorstkompensator auf 0.0005°C genau gemessen.

Das Reaktionsgefäß sehen wir in den Abb. 4a und 4b. Es besteht aus Jenaer Glas und wird mit einem Glasdeckel mit Zuleitungsrohr und Rührer gasdicht mit einem Gemisch aus Wasserglas und Talkum verschlossen und so mit den eingebauten Metallen von oben in das Kalorimeter eingesetzt. Auf diese Weise war es uns möglich, durch Einfüllen von Schutzgas (Argon) eine Oxydation der Metalle zu verhindern.

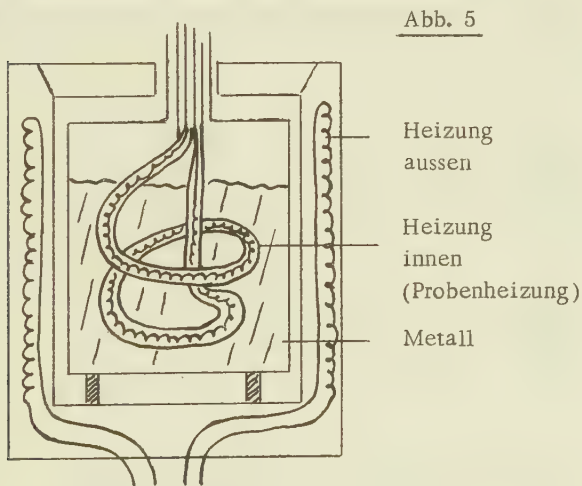
Bei der Messung von Lösungswärmen werden die Metalle in Blechform am Glasrührer angebracht (Abb. 4a) und zur Einleitung der Reaktion in das flüssige Metall eingetaucht.

Bei der Bestimmung der Lösungswärme spröder, nicht walzbarer Metalle, werden die Proben in einer Glasschüssel über dem flüssigen Metall eingebaut (Abb.4b). Das Durchstossen dieser oberen Glasschüssel mit dem Glasrührer leitet dann die Reaktion ein.

Bei der Bestimmung der Mischungswärmen flüssiger Metalle benutzen wir ebenfalls die Anordnung nach Abb. 4b (Glasschüssel).

2. Eichung und Prüfung des Hochtemperaturkalorimeters.

Wir hatten uns bereits früher (Lit. 1) davon überzeugt, dass der Wasserwert unseres Hochtemperaturkalorimeters invariant ist gegenüber Änderungen der entwickelten Wärmemenge und Heizleistung von 200 bis 3000 J und 1.5 bis 15.5 Watt. Die Reproduzierbarkeit der Messungen beträgt dabei 0.8%. Wir konnten aber aus dieser guten Reproduzierbarkeit der Eichung noch nicht ohne weiteres auf einen entsprechend kleinen Absolutfehler der Messung schliessen. Wir hatten deshalb die Genauigkeit des Absolutwertes in folgender Weise bestimmt: In dem mit flüssigem Blei gefüllten Reaktionsgefäß brachten wir zusätzlich eine Heizspirale an (Abb. 5) und bestimmten den Wasserwert dieser ganzen Anordnung mit der äusseren Kalorimeterheizung.



Hierauf entwickelten wir dann im Reaktionsgefäß mit Hilfe der Heizwendel eine gemessene Joulesche Wärme. Aus dem beobachteten Temperaturverlauf ergeben sich nun die Temperaturerhöhungen $\Delta\vartheta$ des Kalorimeters. Durch Multiplikation des bekannten Wasserwertes des Kalorimeters mit dieser Temperaturdifferenz errechnet sich die kalorimetrisch gemessene Wärmemenge. Durch Vergleich mit der bekannten Jouleschen Wärme konnten wir dann zeigen, dass eine im Reaktionsgefäß entwickelte Wärmetönung kalorimetrisch auf 1% absolut genau gemessen werden kann.

Diese gute Übereinstimmung erhalten wir aber nur, wie die Erfahrung zeigt, bei einer Bleiprobe, nicht aber bei Zink. Hier versagt die lineare Auswertung der Temperatur-Zeit-Kurve des Kalorimeters nach Regnault-Pfaundler. Ein Vergleich der beiden Wasserwerte, die sich bei der Erzeugung der Jouleschen Wärme einmal in der Heizwicklung des Kalorimetermantels (W_a) und zum anderen Male in der Eichheizung in der flüssigen Probe ergeben (W_i), zeigt nämlich, dass die Wasserwerte des Kalorimeters mit Zinkproben bei Innenheizung um etwa 11 % grösser ausfallen (Tab. 1) d.h. also, dass mit dem linearen Auswertverfahren von Regnault-Pfaundler bei Innenheizung kleinere Temperaturerhöhungen $\Delta\vartheta$ berechnet werden. Wenn wir an Stelle des Zinks (spezifische Wärme bei 500°C 0.10 cal/g grad) einen Hohlzylinder aus Eisen (spezifische Wärme bei 500°C 0.15 cal/g grad) mit einer Eichheizung verwenden, vergrößert sich die Differenz der beiden Wasserwerte auf 16 % (Angabe in % des grösseren Wertes W_i). Wir sehen also daraus, dass der Unterschied der beiden Wasserwerte W_i und W_a mit steigender Wärmekapazität der Probe zunimmt (Menge der Probe = const.). (Abb. 6, Kurve a).

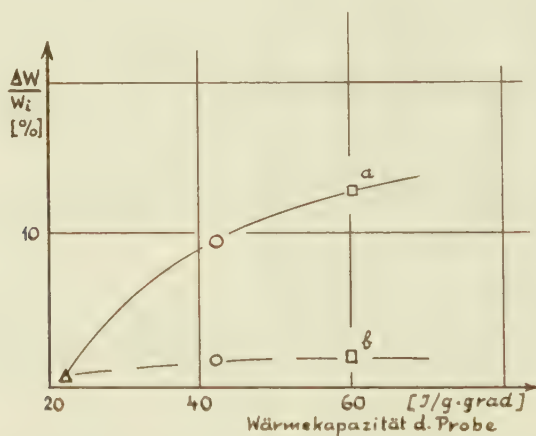


Abb. 6

Prozentualer Unterschied zwischen W_i und W_a

- | | |
|----------------------------------|------|
| a) bei linearer Auswertung | Fe □ |
| b) bei exponentieller Auswertung | Zn ○ |
| | Pb △ |

Tabelle 1

Unterschied der Wasserwerte des Kalorimeters mit verschiedenen Wärme-
kapazitäten der Probe mit Aussen- bzw. Innenheizung des Kalorimeters
(Auswertverfahren nach Regnault-Pfaundler). Bei 450° C.

	Blei-Probe		Zink-Probe		Eisen-Probe	
	W_a	W_i	W_a	W_i	W_a	W_i
	2.679	2.706	2.891	3.214	3.112	3.612
	2.703	2.693	2.914	3.186	3.041	3.751
	2.678	2.692	2.890	3.241	3.110	3.653
	2.685	2.688		3.268	3.129	3.740
	2.693	2.710		3.215	3.081	3.621
	2.705			3.270	3.157	3.648
	2.698			3.215	3.002	3.642
					3.093	3.781
					3.191	3.737
					3.144	3.753
$\bar{W}$	2.692	2.689	2.898	3.230	3.106	3.694
$m_E(J/\mu V)$	0.011	0.010	0.014	0.031	0.055	0.063
(%)	0.4	0.4	0.5	0.96	1.7	1.7
$W_i - W_a$	0.007		0.364		0.588	
in % v. W_i	0.2		10.3		16.0	
Wärmekapazität der Probe (J/g grad)	22		42		80	

Die extrapolierte Temperaturerhöhung $\Delta \vartheta$ des Kalorimeters (Abb. 7) setzt sich also aus zwei Anteilen zusammen: Aus der mit dem Differentialthermo-
element gemessenen Temperatur $\Delta \vartheta'$ und aus der Temperatur $\Delta \vartheta''$, die aus dem
Wärmeaustausch des Kalorimeters berechnet wird.

$$\Delta \vartheta = \Delta \vartheta' + \Delta \vartheta'' = \Delta \vartheta' + f \cdot k_{\text{lin}}$$

Die beiden Temperaturen am Ende der Vorperiode und am Anfang der Nach-
periode werden noch mit Hilfe des Ganges aus Vor- und Nachperiode (g_1 und g_2)
korrigiert. Durch Multiplikation der Fläche f der Hauptperiode mit der Newton-
schen Abkühlungskonstanten k erhält man die Temperatur $\Delta \vartheta''$:

$$\Delta \vartheta'' = f \cdot k = \left[\frac{\bar{\vartheta}'_1 + \vartheta'_2}{2} + \sum \vartheta_n - (n+1) \bar{\vartheta}_1 \right] \cdot k$$

Dabei bedeuten:

f = Fläche der Hauptperiode

ϑ_n = abgelesene Temperaturen während der Hauptperiode

ϑ'_1 = extrapolierte Temperatur am Ende der Vorperiode

ϑ'_2 = extrapolierte Temperatur am Anfang der Nachperiode

$\bar{\vartheta}_1$ = mittlere Temperatur der Vorperiode

n = Zahl der Ablesungen während der Hauptperiode

k = Newtonsche Abkühlungskonstante.

k berechnet sich nach dem Newtonschen Abkühlungsgesetz:

$$- d\vartheta / dt = k \cdot (\vartheta - \vartheta_\infty)$$

wobei ϑ = Temperatur des Kalorimeters

ϑ_∞ = die konstante Temperatur der Umgebung

t = die Zeit (Ableseintervall 1 Minute) bedeuten.

$d\vartheta/dt$, das wir aus der Vor- und Nachperiode bestimmen, ist der Gang der
Temperatur (g_1, g_2). Ist $\bar{\vartheta}_1$ die mittlere Temperatur der Vorperiode und $\bar{\vartheta}_2$
diejenige der Nachperiode, so haben wir folgende Gleichungen:

$$g_1 = k \cdot (\bar{\vartheta}_1 - \vartheta_\infty) \quad \text{und}$$

$$g_2 = k \cdot (\bar{\vartheta}_2 - \vartheta_\infty).$$

Durch Elimination von ϑ_∞ folgt:

$$k = \frac{g_1 - g_2}{\bar{\vartheta}_1 - \bar{\vartheta}_2}$$

Die durch eine Reaktion verursachte Temperaturerhöhung des Kalorimeters ergibt dann multipliziert mit der Wärmekapazität des Kalorimeters die gesuchte Wärmetönung Q , oder umgekehrt bei Kenntnis der elektrischen Wärmetönung Q den Wasserwert W des Kalorimeters ($W = Q/\Delta\vartheta$).

Bei Hochtemperaturkalorimetern ist dagegen die Zeitkonstante um Größenordnungen kleiner, so dass die exponentielle Krümmung im Temperaturabfall der Nachperiode eigentlich nicht mehr vernachlässigt werden kann (Abb. 8; bei exponentiellem Abfall ist $\log \Delta\vartheta$ eine Gerade; dass $\log \Delta\vartheta_1$ und $\log \Delta\vartheta_a$ erst vom Punkt A ab parallel verlaufen, erklären wir Seite 17). Die Abkühlungskonstante k haben wir deshalb durch Ausgleichsrechnung aus den Logarithmen von 10 Temperaturen der Nachperiode bestimmt. Wir erhalten dann die Temperaturerhöhung des Kalorimeters zu

$$\Delta\vartheta = \Delta\vartheta' + \Delta\vartheta'' = \Delta\vartheta' + f \cdot k_{\text{exp}}$$

$\Delta\vartheta'$ können wir, wie schon erwähnt, mit dem Diesellhorstkompensator hinreichend genau messen. f , die Fläche der Hauptperiode, bestimmen wir durch numerische Integration und erhalten bei Verwendung der Symbole aus Abb. 7:

$$\Delta\vartheta'' = f \cdot k_{\text{exp}} = \left[\frac{\vartheta'_1 + \vartheta'_2}{2} + \sum \vartheta_n - \left(\frac{\vartheta'_1 + \vartheta'_2}{2} + \sum \vartheta'_n \right) \right] \cdot k_{\text{exp}}$$

Die Auswertung der Temperatur-Zeit-Kurve unterscheidet sich also von der nach Regnault-Pfaundler nur in der Bestimmung der Newtonschen Abkühlungskonstanten k ; denn auch bei diesem Auswertverfahren wird die Fläche F unter der Temperatur-Zeit-Kurve des Kalorimeters mit Hilfe der Newtonschen Abkühlungskonstanten k auf einem Temperatursprung $\Delta\vartheta$ reduziert.

$$(F = \int_0^\infty \Delta\vartheta \exp(-kt) dt = \Delta\vartheta/k, \text{ bzw. } \Delta\vartheta = F \cdot k = \Delta\vartheta' + f \cdot k).$$

Diese Auswertverfahren zeigen also alle, dass bei einem Erwärmungskalorimeter mit Wärmeaustausch die Reproduzierbarkeit der Messungen im wesentlichen

durch die Genauigkeit der Flächenbestimmung f und der Newtonschen Abkühlungskonstanten k ($= 1/T$) gegeben ist. (T = Zeitkonstante.)

Verwenden wir nun das exponentiell bestimmte k (k_{exp}), so stellen wir fest, dass der Unterschied zwischen den Wasserwertsbestimmungen mit Aussenheizung und Innenheizung (W_a und W_i) auch bei Zink- und Eisenproben nahezu verschwindet (Tabelle 2, Abb. 6, Kurve b). Die Reproduzierbarkeit der Wasserwertbestimmungen wird dabei jedoch gegenüber dem linearen Auswertverfahren bei gleichen Versuchsreihen im allgemeinen schlechter. Ausserdem liefert diese Auswertung, wie die Erfahrung gezeigt hat, bei Wärmetönungen unter 200 J überhaupt keine brauchbaren Ergebnisse mehr. Geringe Schwankungen der Thermostatentemperatur und Ungenauigkeiten bei der Temperaturablesung verursachen nämlich bei kleinen Temperaturerhöhungen einen prozentual grösseren Fehler, so dass die Logarithmen dieser kleinen Zahlen besonders stark streuen und die Bestimmung der Newtonschen Abkühlungskonstanten k nunmehr viel unsicherer wird.

Wie wir also sehen, liefert dieses exponentielle Auswertverfahren bei unserem Hochtemperaturkalorimeter zwar nahezu Übereinstimmung der beiden Wasserwerte, aber wegen der geringen Reproduzierbarkeit ist das lineare Auswertverfahren vorzuziehen. Für die praktische Auswertung unserer Ergebnisse benutzen wir auch wegen der schon dargelegten Vorteile das lineare Auswertverfahren von Regnault-Pfaundler. (Bei grösserer Zeitkonstante T_k wäre allerdings auch unser exponentielles Auswertverfahren gut anwendbar, wie wir später noch erläutern.)

Dabei müssen wir aber die Wärmekapazität der Probe, und damit den Wasserwert des Kalorimeters bei der Eichung und der Messung der Lösungswärmen konstant halten. Wir können dann den Wasserwert, den wir nur mit der Innenheizung bestimmen (Tabelle 3) für die Berechnung der Reaktionswärmen als Rechenfaktor ohne weiteres verwenden ($Q = W_i \cdot \Delta\vartheta$).

Bei unseren Messungen benutzen wir 95 g Zink. Anstelle der Glasspirale (10 g) bei der Eichung tritt bei der Messung die Glasschüssel (5 g) mit dem Rührer (5,5 g) oder ein grösserer Rührer allein (8 g), so dass der Wasserwert des Kalorimeters praktisch konstant bleibt (die verschiedenen Wärmekapazitäten dieser Glasteile verursachen nur einen maximalen Fehler von 0.25%, der vernachlässigt werden kann.)

Durch Vorversuche hatten wir festgestellt, dass bei den Legierungen von Silber-Zink nur kleine Lösungswärmen (bis 200 J) auftreten. (Bei einer Temperatur von 475°C lösen sich nur etwa 4 Gewichtsprozent Silber in flüssigem Zink.) Wir haben deshalb die Eichung des Kalorimeters bis herunter zu 4 Joule ausgeführt (Tabelle 3, Abb. 9).

Tabelle 2

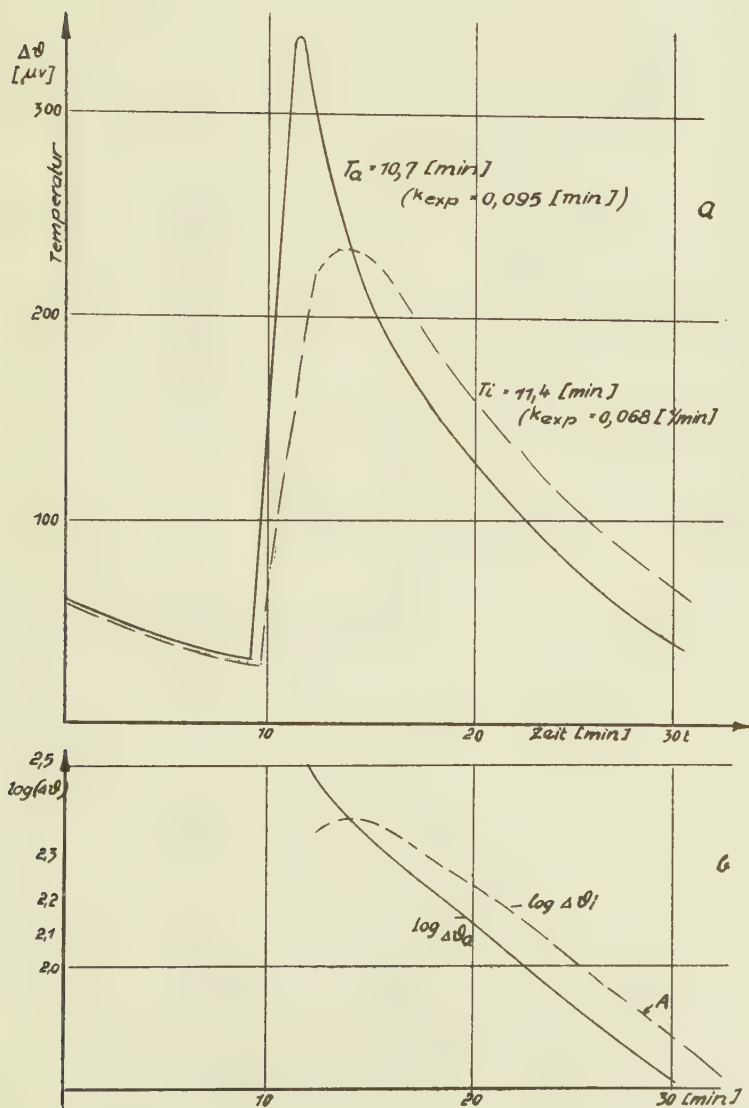
Vergleich der Wasserwerte mit linearem und exponentiellem Auswertverfahren
(450°C)

	Zink				Eisen			
	lineare		exponentielle		lineare		exponentielle	
	Auswertung							
	W _a	W _i	W _a	W _i	W _a	W _i	W _a	W _i
			2.948	3.068			3.321	3.253
			3.053	2.939			3.196	3.412
			2.921	2.976			3.243	3.309
				3.072				
				3.107				
				3.082				
				3.008				
$\overline{W}$	2.898	3.230	2.974	3.036	3.106	3.694	3.253	3.325
m _E	0.014	0.031	0.070	0.060	0.055	0.063	0.060	0.080
m _E (%)	0.5	0.96	2.3	2.0	1.7	1.7	1.8	2.4
W _i -W _a	0.364		0.062		0.588		0.072	
in % v. W _i	10.3		2.0		16.0		2.3	

(W in J/ μ V)

Abb. 8

Temperatur-Zeit-Kurve des Kalorimeters (95 g Zink, 450 °C)



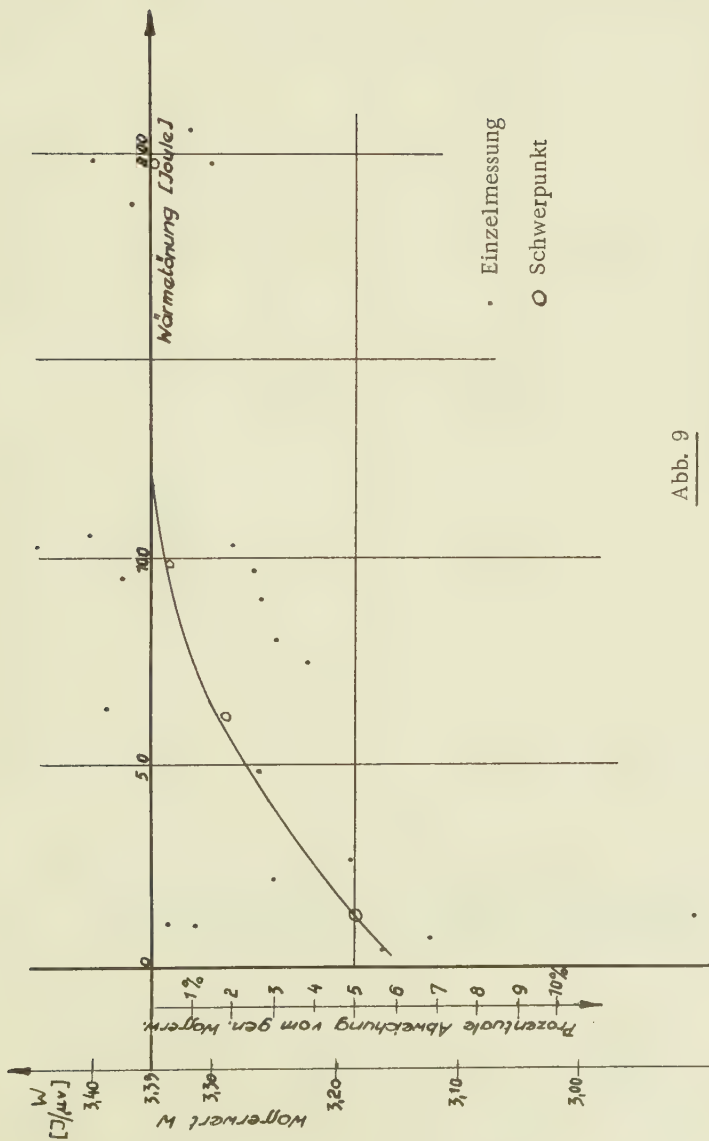


Abb. 9

Abhängigkeit des Wasserwertes von der entwickelten
Wärmemenge bei der Eichung des Kalorimeters

Tabelle 3

Eichung des Kalorimeters mit kleinen Wärmetönungen (4 - 200 J)
mit Innenheizung (Zinkfüllung 95 g) bei 475° C

Watt	Wärmemenge (Joule)	Temperatur- erhöhung ($\Delta\vartheta$)	Wasser- wert W (J/ μ V)	$\bar{W}$ (J/ μ V)	m_E (J/ μ V)	(%)
4.424	10.750	3.22	3.338			
	11.281	3.88	2.908			
	10.043	3.03	3.315			
2.067	4.423	1.40	3.160			
	6.675	2.14	3.119			
2.092	21.298	6.55	3.252			
3.941	25.811	8.10	3.186	3.182	0.150	4.7
4.045	47.850	14.67	3.262			
	74.788	23.21	3.222			
	63.220	18.67	3.386	3.290	0.086	2.6
4.045	90.199	27.67	3.260			
3.911	95.506	28.30	3.375			
4.045	97.682	29.91	3.266			
2.967	102.870	29.87	3.444			
4.045	103.871	31.64	3.283			
7.756	106.250	31.25	3.400	3.338	0.079	2.3
2.076	206.81	62.30	3.319			
11.409	187.78	55.77	3.367			
7.756	197.99	59.93	3.304			
3.941	198.19	58.24	3.403	3.348	0.045	1.3

Tabelle 4

Bestimmung des Wasserwertes des Kalorimeters mit Zinkprobe
mit Innenheizung bei 475° C (lineare Auswertung)

Leistung Watt	- Wasserwerte (Joule/ μ V) W_i			
	200 J	600 J	1000 J	1500 J
2	3.319	3.379	3.364	3.357
4	3.403	3.367	3.358	3.351
8	3.304	3.309	3.348	3.336
12	3.367	3.381	3.324	3.323

Mittelwert: $\bar{W} = 3.349$ (J/ μ V) $m_E = 0.8\%$

Neben der schon erwähnten linearen Auswertung muss man bei diesen kleinen Wärmetönungen den Kunstgriff anwenden, die Messungen erst zu beginnen, wenn sich das Kalorimeter im Gleichgewicht mit dem Thermostaten befindet, der Gang der Vorperiode also Null ist, da sonst die Temperaturerhöhung im Gang verschwindet. Es bietet sich dabei ausserdem noch der Vorteil, dass die Fläche F unter der Temperatur-Zeit-Kurve, bzw. die Fläche der Hauptperiode f einfacher zu bestimmen ist, weil die Fläche unter der Temperatur-Zeit-Kurve der Vorperiode f' (Abb. 7) bei $g_1 = 0$ verschwindet, und die Temperatur ϑ_1'' nicht extrapoliert werden muss. Allerdings nehmen diese Messungen mehr Zeit in Anspruch, da sich Temperaturgleichheit zwischen Kalorimeter und Thermostat erst nach längerer Zeit einstellt.

Bei der Eichung des Kalorimeters mit diesen kleinen Wärmetönungen haben wir festgestellt, dass die Wasserwerte umso kleiner ausfallen (d.h. die Temperaturerhöhungen umso grösser) je kleiner die Wärmetönungen sind. Der Wasserwert zeigt also einen scheinbaren Gang mit der Wärmemenge im Bereich von 5 - 100 Joule, der durch das Auswertverfahren bedingt ist. Bei einer Wärmetönung von 4 J beträgt die Abweichung 6%. In Abb. 9 haben wir die Wasserwerte für kleine Wärmetönungen (von 200 Joule abwärts) eingetragen. Allerdings ist diese Korrektur von gleicher Grössenordnung, wie die Reproduzierbarkeit der Wasserwerte bei den entsprechenden Wärmetönungen (Tabelle 3), so dass dadurch die Genauigkeit der Messungen nicht wesentlich beeinflusst wird.

Wir haben uns noch davon überzeugt, dass ein verschieden grosser Gang der Vorperiode (g_1) beim linearen Auswertverfahren keinen Einfluss auf die Bestimmung des Wasserwertes hat. Es wurden dazu Eichmessungen ausgeführt (mit 1200 J) (Tabelle 5), bei denen der Gang der Vorperiode stark variiert wurde (Abb. 10). Zu Beginn der Messung (die Vorperiode wurde mit 10 Ablesungen aufgenommen, Ableseintervall 1 Minute) betrug die Temperaturdifferenz zwischen Kalorimeter und Thermostat 3, 0.3 und 0 Grad, bzw. der Temperaturabfall in der Minute 0.2, 0.02 und 0°C. Vergleichsweise sei angeführt, dass die Wärmetönung von 1200 J selbst nur eine Temperaturerhöhung des Kalorimeters von etwa 2°C bewirkt.

Ein Vergleich der einzelnen Versuchsreihen zeigt (Tabelle 5), dass die Streuung der Mittelwerte nicht über das übliche Mass der Reproduzierbarkeit hinausgeht. Es ist dies ein eindeutiger Beweis, dass die Messungen auch mit einem verschwindend kleinen Gang in der Vorperiode ausgeführt werden können, ohne dass dadurch Absolutfehler eingeführt werden.

Abb. 10

Temperatur-Zeit-Kurven des Kalorimeters mit verschiedenem Gang
der Vorperiode (450°C)

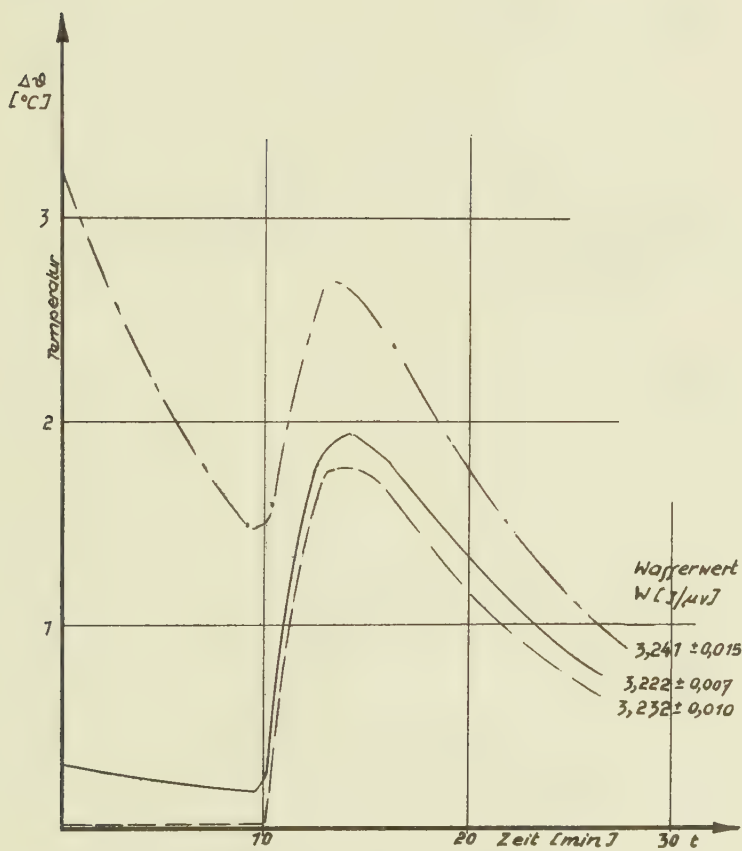


Abb. 11

Temperatur-Zeit-Kurven von Kalorimeter und Probe

a) Aussenheizung

b) Innenheizung

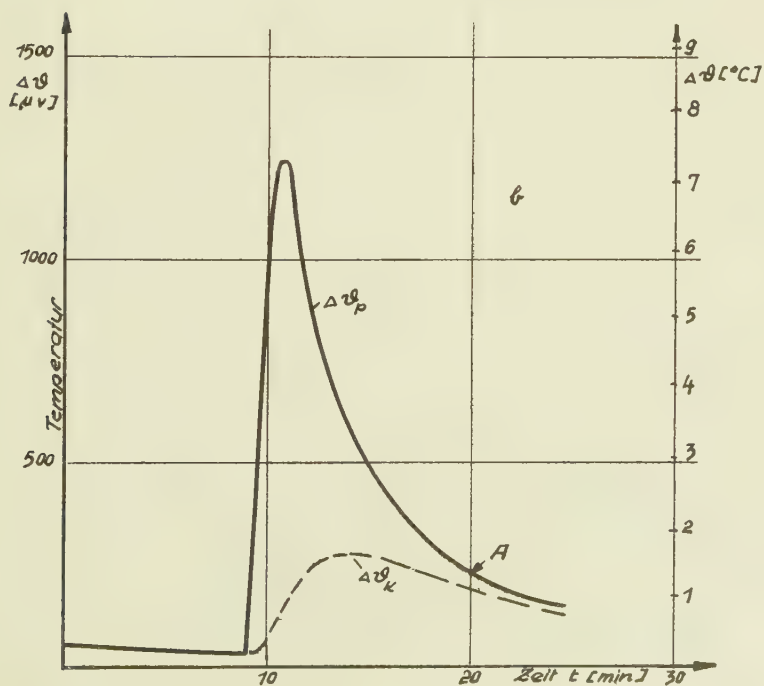
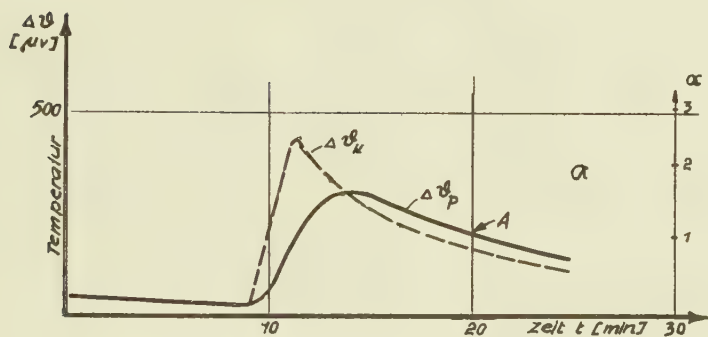


Abb. 12

Temperatur-Zeit-Kurven des Kalorimeters ($\Delta\vartheta_K$) und der Probe ($\Delta\vartheta_P$)
bei Ein- bzw. Ausschalten einer konstanten Leistung bei 450°C

- a) Aussenheizung
b) Innenheizung

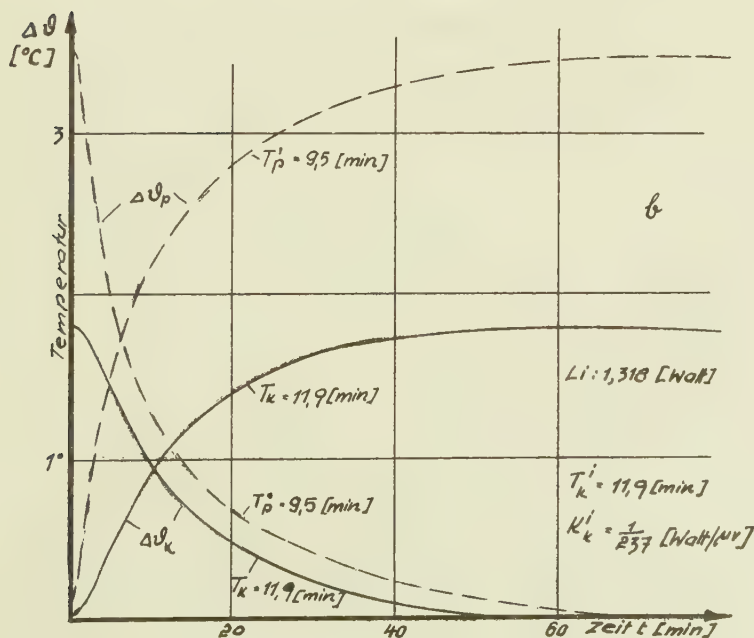
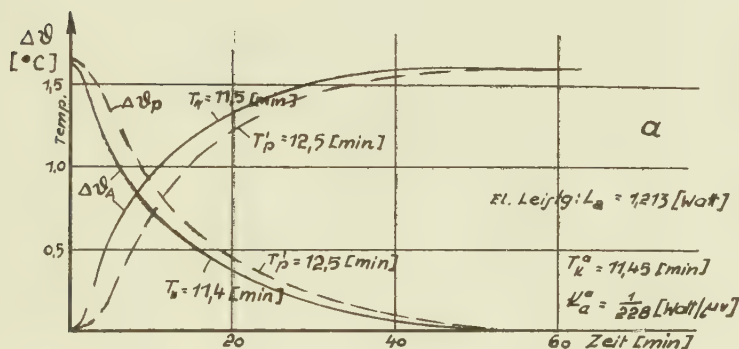


Tabelle 5

Eichung des Kalorimeters mit verschiedenem Gang g_1 der Vorperiode bei 450° C mit Innenheizung (lineare Auswertung).

	$g_1 = 9.2$ Grad/Min.	$g_1 = 0.02$ Grad/Min. Wasserwerte (Joule/ μ V)	$g_1 = 0$ Grad/Min.
	3.268	3.214	3.228
	3.215	3.218	3.251
	3.240	3.241	3.217
		3.215	
$\bar{W}_i$	3.241	3.222	3.232
m_E	0.026	0.013	0.018
m_E (%)	0.8	0.4	0.6

3. Thermisches Verhalten des Hochtemperaturkalorimeters.

Bei der Anwendung unseres exponentiellen Auswertverfahrens, das den Verlauf der Temperatur-Zeit-Kurve des Kalorimeters genau erfasst und damit eigentlich vollkommen richtige Wasserwerte liefert, mussten wir feststellen, dass zwar eine weitgehende, jedoch nie eine vollkommene Übereinstimmung der beiden Wasserwerte W_i und W_a erreicht werden konnte (Tabelle 2; Abb. 6, Kurve b). Zur Aufklärung dieser Frage haben wir deshalb bei den Wasserwertbestimmungen auch die Temperatur der Schmelze gemessen (Abb. 11a und b). Wir sehen daraus, dass bei Innenheizung eine Überhitzung der Schmelze von etwa 7° und mehr auftritt (Abb. 11b). Das hat zur Folge, dass die Abkühlung des Kalorimeters bei grösserer Wärmekapazität der Probe stärker gehemmt wird. Dadurch ergibt sich eine zu grosse Zeitkonstante des Kalorimeters T_k . Bei Aussenheizung dagegen gibt das Kalorimeter seine Wärme anfangs an Probe und Thermostat gleichzeitig ab, so dass die Zeitkonstante zu klein gemessen wird. Man könnte an sich die Nachperiode erst dann anfangen auszuwerten, nachdem sich das Kalorimeter soweit unter die Probentemperatur abgekühlt hat, bis der Temperaturverlauf des Kalorimeters bei Aussenheizung dem bei Innenheizung gleicht (nach dem Punkt A in Abb. 8 und 11). Dem steht aber entgegen, dass dann k , bzw. T weder exponentiell noch linear reproduzierbar gemessen werden kann, weil die Temperatur bereits zu weit abgesunken ist.

Eine andere Methode zur Bestimmung des Wasserwertes des Kalorimeters, bei der keine wesentliche Überhitzung der Probe auftritt, ergibt nun vollkommene Übereinstimmung der beiden Wasserwerte W_1 und W_a (Tabelle 6). Wir gehen dabei von der in der Thermochemie allgemein gültigen Gleichung aus:

$$t_p \cdot K = W \cdot k = W/T.$$

dabei bedeuten:

t_p = Dauer der Ableseperiode,

K = Wärmeaustausch des Kalorimeters, d.h. Wärmeabgabe des Kalorimeters pro Sekunde bei einer Temperaturdifferenz gegenüber dem Thermostaten von 1°

W = Wasserwert des Kalorimeters (mit Probe),

k = Newtonsche Abkühlungskonstante,

$T = 1/k$ = Zeitkonstante des Kalorimeters (mit Probe).

Die beiden Grössen K und T lassen sich unabhängig vom Wasserwert des Kalorimeters bestimmen.

Wir führen dem Kalorimeter eine konstante Leistung L zu und beobachten die Temperaturerhöhung $\Delta\vartheta$, die sich schliesslich im Gleichgewichtszustand einstellt (Abb. 12). Im Gleichgewichtszustand wird die ganze zugeführte Leistung durch Wärmeabgabe des Kalorimeters verbraucht. So gilt also $K \cdot \Delta\vartheta = L$. Aus verschiedenen Leistungen L und Temperaturen $\Delta\vartheta$ ergibt sich eine unabhängige Bestimmung von K .

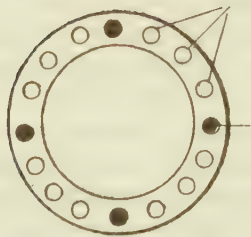


Abb. 13

Wir haben die Austauschkonstante K mit Aussen- und Innenheizung des Kalorimeters bestimmt ($K_a = 1/228$ (Watt/ μV), $K_i = 1/237$ (Watt/ μV), $164 \mu V = 1^\circ C$). Dieser Unterschied von K dürfte vorwiegend durch die räumliche Verteilung der Heizelemente im Kalorimetermantel bedingt sein (Abb. 13). In den 16 Bohrungen des Kalorimetermantels befinden sich jeweils in drei aufeinander folgenden Bohrungen die Heizelemente H (Heizspiralen

auf einem Keramikröhrchen) in Abwechslung mit dem Differentialthermo-
element. Durch diese Anordnung entsteht mit Aussenheizung in der Nähe der
Heizelemente eine geringe Überhitzung des Kalorimeters, so dass ein Teil der
Wärme abstrahlt, ohne zu einer gleichmässigen Erwärmung des Kalorimeters
beizutragen.

Eine unabhängige Bestimmung der Zeitkonstante des Kalorimeters vom Was-
serwert erhalten wir aus dem Temperaturabfall des Kalorimeters beim Abschalt-
ten obiger Leistung L . Die beiden Zeitkonstanten T_i und T_a sind nun nahezu
gleich und unterscheiden sich nur mehr um einen kleinen Betrag, der durch den
höheren Wärmehalt der Probe bei Innenheizung ($\Delta\vartheta_p = 2 \cdot \Delta\vartheta_k$ beim Ab-
schalten der Heizung) bedingt ist. Wir können nunmehr den Wasserwert des
Kalorimeter mit und ohne Probe aus den unabhängigen Zeitkonstanten T und
Austauschkonstanten K berechnen und mit den auf dem üblichen Wege erhal-
tenen Daten ($W = Q/\Delta\vartheta$) vergleichen (Tabelle 6). Aus dieser Gegenüberstel-
lung sehen wir, dass bei der Berechnung der Wasserwerte aus den unabhängigen
Grössen T und K gute Übereinstimmung der beiden Wasserwerte W_i und W_a mit
allen Proben (auch Eisen) erzielt wird. Wie schon erwähnt, nimmt der Unter-
schied der Wasserwerte bei linearer und auch exponentieller Auswertung der
Nachperiode mit grösseren Zeitkonstanten der Probe T_p zu.

Zusammenfassend können wir also auf Grund unserer experimentellen Unter-
suchungen folgende Aussage machen:

Eine hohe Messgenauigkeit des Hochtemperaturkalorimeters wird um so
besser erreicht ($W_i = W_a$), je kleiner die Zeitkonstante der Probe ist. (Wenn
man natürlich mit konstanter Wärmekapazität und nur mit Innenheizung arbei-
tet, entfällt diese Bedingung).

Es soll also T_p/T_k möglichst klein sein.

Diese Bedingung ist an sich schon von Zimmertemperaturkalorimetern her
bekannt. Da aber bei Hochtemperaturkalorimetern die Zeitkonstante des Kalori-
meters T_k um Grössenordnungen kleiner ist, gewinnt obige Beziehung besondere
Bedeutung.

Da nun die Wärmekapazität der Probe (W_p) durch das jeweils verwendete
Metall gegeben ist, könnte nur ein besserer Wärmeaustausch zwischen Probe und
Kalorimeter (grösseres K_p) die Zeitkonstante der Probe ($T_p = W_p/K_p$) ver-
kleinern. Graphittiegel (schwarze Oberfläche) z.B. begünstigt gegenüber den
blanken Metallflächen in den Glasbechern zwar den Wärmeaustausch, können
aber durch Oxydation des Kohlenstoffs die Messung verfälschen. Die flüssigen
Metalle direkt in das Kalorimeter einzufüllen ($T_p = 0$) ist nicht möglich, da

Tabelle 6

Zusammenstellung der Zeitkonstanten und Wasserwerte des Kalorimeters
nach verschiedenen Berechnungsmethoden für 450°C

Proben- füllung	Zeit- konstante T_p	$W = tKT$			$W = Q/\Delta\theta$					
		Heizung		ΔT (%) ΔW (%)	exponen. Heizung		ΔT (%) ΔW (%)	lin. Berechn. Heizung		T (%) W (%)
		a	i		a	i		a	i	
leer	0	T 9.9 W 2.610	-	-	9.85 2.603	-	-	9.4 2.608	-	-
150 g Blei	0.48	T 10.2 W 2.683	10.6 2.687	4.0 0.2	11.1 2.689	11.6 2.695	4.0 0.2	12.0 2.692	12.8 2.698	6.0 0.2
140 g Zink, direkt im Kalorimeter	0	T - W	-	-	11.8 3.001	11.9 3.009	1.0 0.3	12.1 2.998	11.8 3.012	2.5 0.5
140 g Zink	1.31	T 11.45 W 3.010	11.9 3.018	3.8 0.3	11.0 2.974	12.3 3.036	11 2.0	11.1 2.898	13.2 3.230	16 10.3
120 g Eisen	2.3	T 12.4 W 3.264	13.1 3.316	5 1.6	12.0 3.253	15.8 3.325	24 2.3	13.0 3.106	19.0 3.694	31 16.0

T (Minuten), W (Joule/ μV), ΔT und ΔW (%)

Lösungswärmen auftreten (Lösen des eisernen Kalorimeters in der flüssigen Probe) und es ausserdem schwierig ist, die flüssigen Metalle wieder zu entfernen. Eine Erhöhung der Wärmekapazität des Kalorimeters (W_k) vergrössert allerdings die Zeitkonstante des Kalorimeters (T_k), verringert aber gleichzeitig die Empfindlichkeit des Kalorimeters.

Somit könnte nach unserer Ansicht noch eine Steigerung der Messgenauigkeit nur durch Vergrössern des Wärmewiderstandes zwischen Kalorimeter und Thermostat ($1/K_k$) erzielt werden. (z.B. durch blanke Kalorimeteroberflächen und Convectionshield zwischen Kalorimeter und Thermostat.) Nebenbei erreichen wir dann auch wegen der langsameren Wärmeabgabe des Kalorimeters eine bessere Temperaturkonstanz des Thermostaten und eine grössere Temperaturerhöhung des Kalorimeters. Aus diesen Gründen kann dann mit der Auswertung der Nachperiode für die Bestimmung der Zeitkonstante des Kalorimeters T_k , bzw. k so spät begonnen werden, dass gleiche Zeitkonstanten T_i und T_a erhalten werden, d.h. also, dass die beiden Temperatur-Zeit-Kurven einander gleichen (nach Punkt A in Abb. 11) und trotzdem k noch wegen der grösseren Temperaturerhöhung $\Delta\vartheta$ reproduzierbar gemessen werden kann.

Nachdem es nun klar war, dass die Reproduzierbarkeit der Wasserwerte vom Verhältnis der Zeitkonstante des Kalorimeters und der Probe abhängt (T_p/T_k), haben wir die Frage geprüft, ob die von uns bei verschiedenen Werten von T_p/T_k gefundenen Fehler der Einzelmessungen (m_E) auch mit dem Verhältnis T_p/T_k korreliert werden können. Die von uns mit verschiedenen Füllungen des Kalorimeters gefundenen mittleren Fehler der Einzelmessung (m_E) (Tabelle 7) haben wir in Abhängigkeit von T_p/T_k in Abb. 14 aufgetragen. Es zeigt sich dabei, dass die erhaltenen Punkte durch folgende Gerade interpoliert werden können:

$$m_E = A + 5 \frac{T_p}{T_k} = A + 5 \frac{W_p/K_k}{W_p/K_K} \quad (\%) .$$

In der Konstanten A ist die Genauigkeit der Leistungs- und Zeitmessung bei der elektrischen Eichung zusammengefasst. Dieser Restfehler A lässt sich aber noch um 0.2% reduzieren, wenn die elektrische Leistung nicht mit Zeigerinstrumenten, sondern durch Kompensation (Lit. 5) gemessen wird.

In Abb. 14 und Tabelle 7 sind auch die Werte für unser Kalorimeter nach einem späteren Umbau (Lit. 6) (Erhöhung von T_k von 10 auf 30 Minuten durch Reduktion des Wärmeaustausches K_k mittels eines Silberbleches) aufgenommen. Wir finden dabei unsere Ansicht bestätigt, dass durch eine Erhöhung der Zeitkonstante des Kalorimeters (T_k) die Reproduzierbarkeit der Messungen gesteigert werden kann (von 0.8 auf 0.6%).

Unsere obige Formel erlaubt uns also bei der Konstruktion neuer Hochtemperaturkalorimeter Empfindlichkeit und Messgenauigkeit abschätzen zu können.

Die apparativ bedingte Reproduzierbarkeit jedoch über die Reproduzierbarkeit des Reaktionsablaufs hinaus wesentlich zu steigern, ist überflüssig. So genügt die erreichte Reproduzierbarkeit unseres Hochtemperaturkalorimeters von 0,8% (Tabelle 3) für die Messung der Lösungswärmen der Silber-Zink-Legierungen völlig, da bereits Schwankungen im Lösungsvorgang selbst die Bestimmung der Abkühlungskonstanten k stören. Wir erhalten bei diesen Messungen bereits einen mittleren Fehler der Einzelmessung von 2 - 5%.

Tabelle 7

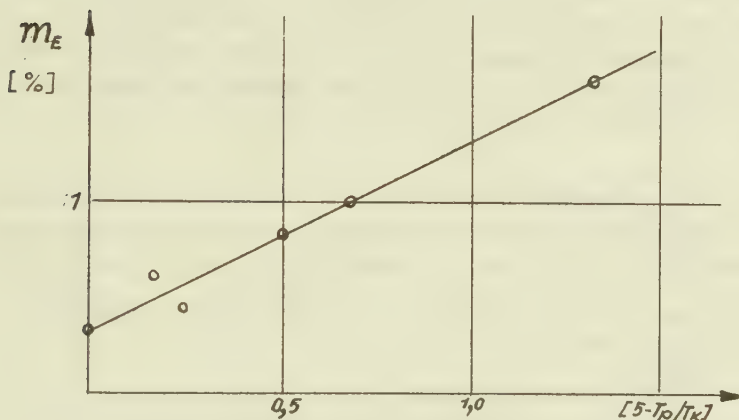
Abhängigkeit der Reproduzierbarkeit von T_p/T_k

Proben- füllung	Zeitk. T_p [sec]	Zeitk. T_k [sec]	T_p/T_k	$5 \cdot T_p/T_k$	A	ber.	m_E gemessen
Leer	0	540	0	0	0,3	0,3	0,3
150 g Pb	29	540	0,05	0,25	0,3	0,55	0,4
100 g Zn	55	540	0,1	0,5	0,3	0,8	0,8
140 g Zn	78	540	0,14	0,7	0,3	1,0	1,0
120 g Fe	140	540	0,26	1,3	0,3	1,6	1,7
nach Umbau							
100 g Zn	55	1800	0,03	0,15	0,3	0,45	0,6

Bei der Messung der Mischungswärmen jedoch wird die Messgenauigkeit nur noch apparativ bedingt. Wie Abb. 15 zeigt, verursacht z.B. die Mischung von flüssigem Blei und flüssigem Wismut einen gleich steilen Temperaturanstieg des Kalorimeters, wie eine elektrisch erzeugte Wärmetönung von 15 Watt bei Innenheizung. Aus den beiden Kurven ist zu entnehmen, dass nach etwa 30 Sekunden (bei dieser Reaktion wurden 500 J entwickelt) die Reaktion vollständig abgelaufen sein muss, und dadurch der Temperaturabfall des Kalorimeters in der Nachperiode nicht mehr, wie teilweise bei Lösungswärmen durch langsames Abklingen der Reaktion gestört wird.

Abb. 14

Abhängigkeit der Reproduzierbarkeit der Messungen (m_E)
von T_P/T_k



Hier also, wo eine hohe Reproduzierbarkeit des Reaktionsablaufs gegeben ist, kann die Messgenauigkeit durch Erhöhung der Zeitkonstante des Kalorimeters T_k noch gesteigert werden.

Eine zu grosse Zeitkonstante T_k verringert jedoch die Messgeschwindigkeit; denn um den vollständigen Reaktionsablauf durch nochmaliges Rühren der Probe kontrollieren zu können, muss wieder Temperaturgleichheit zwischen Kalorimeter und Thermostat abgewartet werden. Ausserdem wird bei einer zu grossen Zeitkonstanten T_k eine Störung des Temperaturabfalls des Kalorimeters in der Nachperiode, z. B. durch eine dauernde Oxydation der Probe, relativ schlechter beobachtet.

Zum Schluss dieses Kapitels wollen wir noch kurz ein Hochtemperaturkalorimeter erwähnen, das gleichzeitig und unabhängig von uns von O. J. KLEPPA (Lit. 7) entwickelt worden war und Reaktionswärmen über 500 Joule auf 1% genau erfasst. Dieses Kalorimeter, das eigentlich einen völlig anderen Aufbau besitzt (Lit. 8), bestätigt unsere gewonnenen Gesichtspunkte in bester Weise.

Obwohl der genannte Autor, wie nach der Veröffentlichung zu urteilen ist, keine Bestimmung des Absolutfehlers mittels einer Innenheizung durchgeführt hat, stimmen seine Mischungswärmen im System Wismut-Blei auf 0.5% mit unseren gemessenen Daten überein (Lit. 8). Dieses Ergebnis ist zunächst überraschend, da eine Vernachlässigung der Absoluteichung bei unserer Apparatur einen Fehler von einigen Prozent verursachen könnte. Nach unserer eben dargelegten Kalorimetertheorie wird es aber ohne weiteres verständlich, da die von O. J. KLEPPA benutzte Apparatur im Gegensatz zur unserigen eine wesentlich grössere Zeitkonstante des Kalorimeters aufweist ($T_k = 3300$ Sekunden, eigenes Kalorimeter $T_k = 540$ Sekunden) und deshalb der Einfluss der Zeitkonstante der Probe (T_p) sehr gering ist (Zeitkonstante der Probe bei beiden Kalorimetern etwa 100 - 200 Sekunden).

Unsere empirisch gefundene Formel für die Reproduzierbarkeit der Messungen (m_E) finden wir allerdings nur qualitativ bestätigt, da die entsprechenden Daten aus den Angaben der Veröffentlichung teilweise geschätzt werden müssen.

Diese grosse Zeitkonstante des Kalorimeters ($T_k = W_k / K_k$) erreicht O. J. KLEPPA aus folgenden zwei Gründen:

Der Wasserwert des Kalorimeters wurde bei dieser Apparatur auf Kosten der Empfindlichkeit wesentlich grösser gewählt ($W_k = 1000$ J/grad; eigenes Kalorimeter: $W_k = 450$ J/grad). Es können somit nach Angaben des Autors nur Reaktionswärmen über 500 J gemessen werden. (Empfindlichkeit des eigenen Kalorimeters 4 J.)

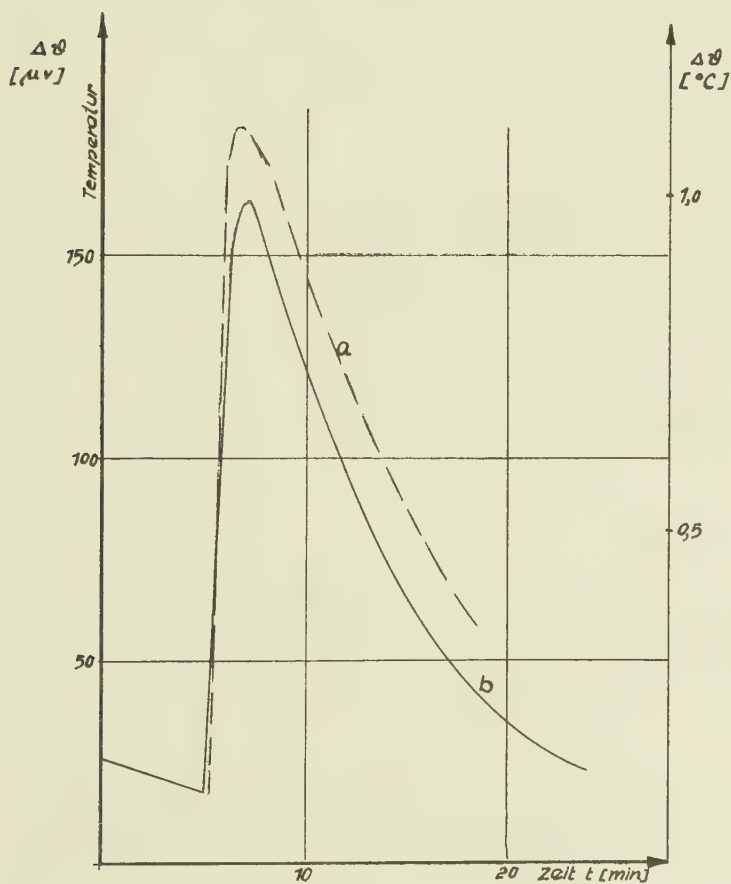
Ausserdem wurde die Wärmeabgabe des Kalorimeters an den Thermostaten durch ein Convection-Shield stark erniedrigt ($K_k = 0.8$ mWatt/grad cm²; eigenes Kalorimeter: $K_k = 5.3$ mWatt/grad cm²).

Jedenfalls sehen wir, dass die Zeitkonstante T_k unseres Kalorimeters durch die Verwendung eines Convection-Shield, wie vermutet, noch erheblich gesteigert werden kann. Wir sind daher der Ansicht, dass bei optimaler Gestaltung unseres Hochtemperaturkalorimeters (auch genauere Leistungsmessung bei der elektrischen Eichung durch Kompensation) eine absolute Messgenauigkeit von 0.3% erzielt werden kann.

Abb. 15

Temperaturverlauf des Kalorimeters bei 475°C

- a) Eichung mit Innenheizung (15.5 Watt; ~ 550 J)
- b) Mischung Bi-Pb (~ 500 J = 15 Watt $\cdot$ 30 sec)



B. Die Bildungswärmen im System Silber-Zink

Bei einer systematischen Untersuchung der Bildungswärmen metallischer Mischphasen ist es wohl zweckmässig mit den Hume-Rotheryschen Systemen zu beginnen, da diese theoretisch bisher am besten erforscht worden sind. Gerade für diese Legierungsklasse liegen aber verhältnismässig wenig Messungen vor. In diesen Systemen sind nämlich die Bildungswärmen meistens sehr niedrig und deshalb einer genauen Untersuchung nach den hergebrachten Methoden, die nur die Messung verhältnismässig grosser Effekte gestatten, weniger zugänglich. Wir haben mit dem Aufbau unserer Apparatur gerade das Ziel verfolgt, diejenigen Systeme einer exakten Messung zugänglich zu machen, die bisher nicht zuverlässig untersucht werden konnten. Deshalb haben wir auch unsere Untersuchungen mit Hume-Rothery-Phasen eingeleitet. Die Hume-Rothery-Phasen sind von besonderem Interesse, weil in ihnen der Einfluss der metallischen Bindung besonders ausgeprägt ist. Bekanntlich treten diese Phasen bei bestimmten Werten der Valenzelektronenkonzentration (VEK) auf, so die β -Phase bei 1.5, die γ -Phase bei 1.62 und die ε -Phase bei 1.75. Das Auftreten weiterer Phasen (ξ , geordnete β' , μ - und Hochtemperatur δ -Phase) ist an zusätzliche Bedingungen geknüpft (Lit. 9). Die theoretische Deutung durch N. F. MOTT u. H. JONES (Lit. 10) erklärt diese ausgezeichneten Konzentrationen mit der Stabilisierung des Gitters, die eintritt, wenn die Fermikugel die Fläche des Brillouin-Körpers berührt. Besonders interessant in diesen Phasen ist nun, dass sie einen mehr oder weniger ausgedehnten Existenzbereich haben, in dem der Brillouin-Körper mit wachsender VEK aufgefüllt wird. Es ergibt sich nun die interessante Frage, ob diese Auffüllung sich im Verlauf der Bildungswärme bemerkbar macht. So ist bekannt, dass die γ -Phase mit 52 Atomen in der Elementarzelle einen Brillouin-Körper besitzt, der mit seinen vielen Flächen eine wesentlich bessere Annäherung an die Fermikugel darstellt, als eine körperzentrierte Phase (β -Phase).

Der fragliche Energieeffekt sollte demnach in der γ -Phase besonders ausgeprägt sein. Bei Untersuchungen des Systems Al-Mg wurde von F. E. WITTIG u. G. PILLER (Lit. 2) bereits festgestellt, dass die Bildungswärme in der γ -Phase mit zunehmendem Magnesiumgehalt stark ansteigt. Wir legten deshalb in dieser Untersuchung besonders Wert darauf, den Verlauf der Bildungswärme in der γ -Phase des Systems Silber-Zink möglichst genau festzustellen.

1. Bestimmung der Bildungswärme im System Silber-Zink.

Die Bildungswärmen der Silber-Zink-Legierungen bestimmen wir in dieser Arbeit, wie schon erwähnt, aus den Lösungswärmen der verschiedenen Phasen und des reinen Silbers in flüssigem Zink bei 475°C.

a) Herstellung der Legierungen.

Für die Herstellung der Silber-Zink-Legierungen (Tabelle 8) verwendeten wir Silber p.A., granuliert der Fa. Degussa und Zink, chemisch rein p.A. von Riedel-de Haën. Dabei werden beim Zink als Verunreinigungen angegeben: 0.01% Pb, 0.001% S, 0.001% P, 0.000015% As und Kaliumpermanganat reduzierende Stoffe (Fe) 0.01%.

Die Legierungen wurden in einem elektrischen Ofen (Abb. 16) geschmolzen. Um eine Oxydation der Legierungen und ein Verdampfen des Zinks zu verhindern, haben wir die Metalle in einem vakuumdichten Tiegel aus Pythagoras(2) unter Argonatmosphäre geschmolzen. Dieses Argonschutzgas enthielt noch 0.01% N an Verunreinigung. Die Metalle selbst befanden sich in einem kleinen Schmelztiegel (4). Das Pythagorasrohr (2) war oben mit einem Kühlkopf (3) vakuumdicht abgeschlossen. Dieser Kühlkopf enthält die Durchführungen für das Ni-CrNi-Thermoelement, für die Schutzgaszuführung und den Rührer (6).

Um eine gute Durchmischung der Proben zu erreichen, haben wir das schwere Silber über das Zink gegeben. Ausserdem erreichten wir dadurch, dass das leicht verdampfende Zink abgedeckt war. Die Proben haben wir jeweils etwa 100°C über den Schmelzpunkt der entsprechenden Legierung erhitzt und diese mit einem Keramikstab zur Verhinderung von Saigerung kräftig gerührt. Als dann wurden die Proben langsam auf die Messtemperatur von 475°C abgekühlt und bei dieser Temperatur 2 - 3 Stunden lang getempert. Proben, die bei weiterer Abkühlung eine Umwandlung erfahren können, wurden von dieser Temperatur abgeschreckt. Die metallographische Untersuchung der Legierungen, die wir im nächsten Abschnitt näher beschreiben, hat bewiesen, dass bei dieser Herstellungsweise sich immer das Gleichgewicht eingestellt hatte und immer die gewünschte Phase auskristallisierte. Auch die peritektischen Umwandlungen sind bei allen Legierungen der γ -Phase vollständig abgelaufen. Die einzelnen Legierungen haben wir im Zustandsdiagramm (Lit. 11) eingetragen (Abb. 17), und zwar bei der Messtemperatur der Lösungswärmen (475°C).

b) Prüfung der Legierungen.

Die Prüfung der Legierungen erfolgte sowohl auf chemischem, als auch auf metallographischem Wege. Durch die chemische Analyse sollte das Konzentrationsverhältnis der Legierungen überprüft werden. Die metallographische Untersuchung dagegen sollte zeigen, dass die gewünschten Phasen entstanden sind.

Wir hatten durch Wägen der Metalle vor und der Legierungen nach dem Schmelzen bereits festgestellt, dass beim Schmelzen der Legierungen die eingewogene Konzentration auf mindestens einige Promille genau erhalten blieb

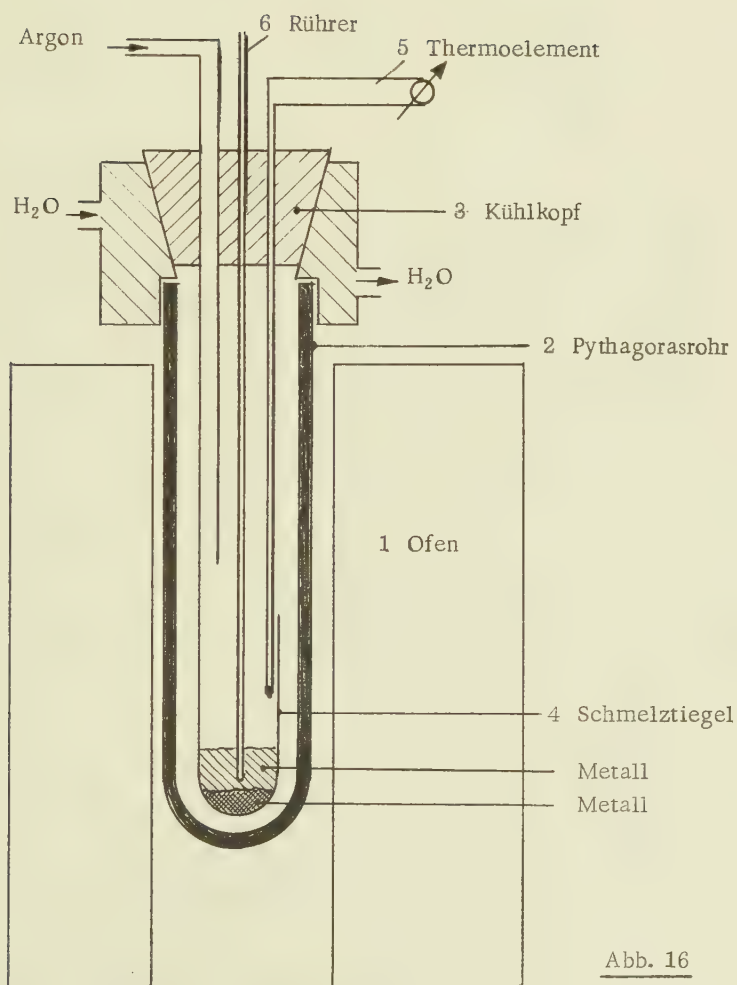


Abb. 16



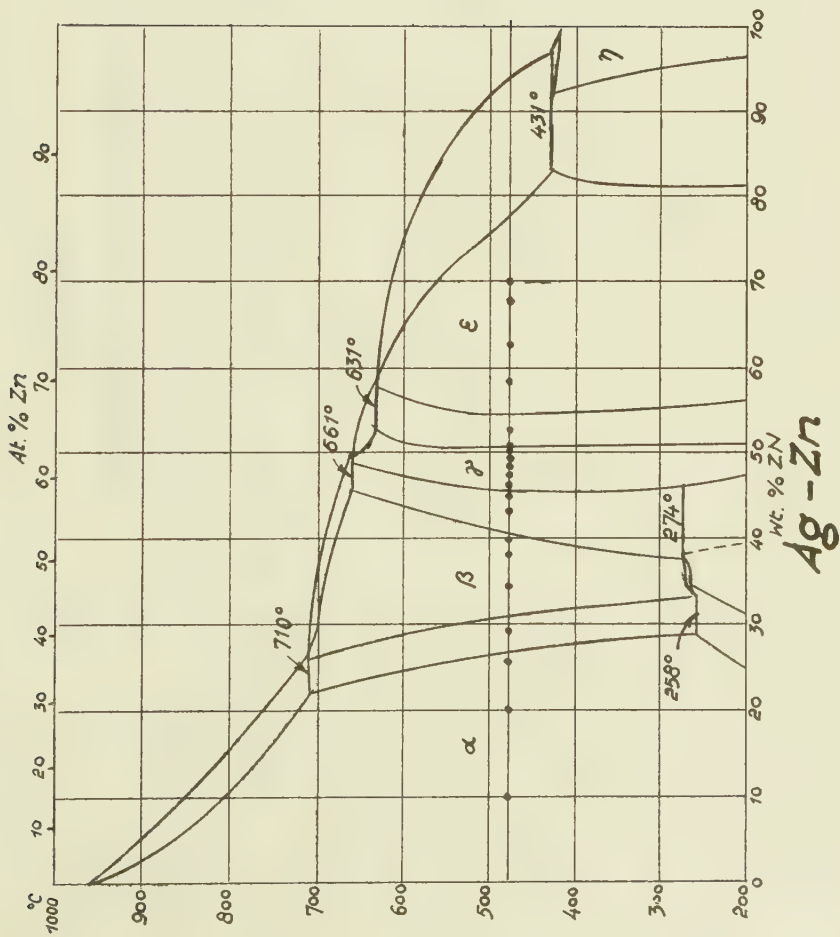


Abb. 17

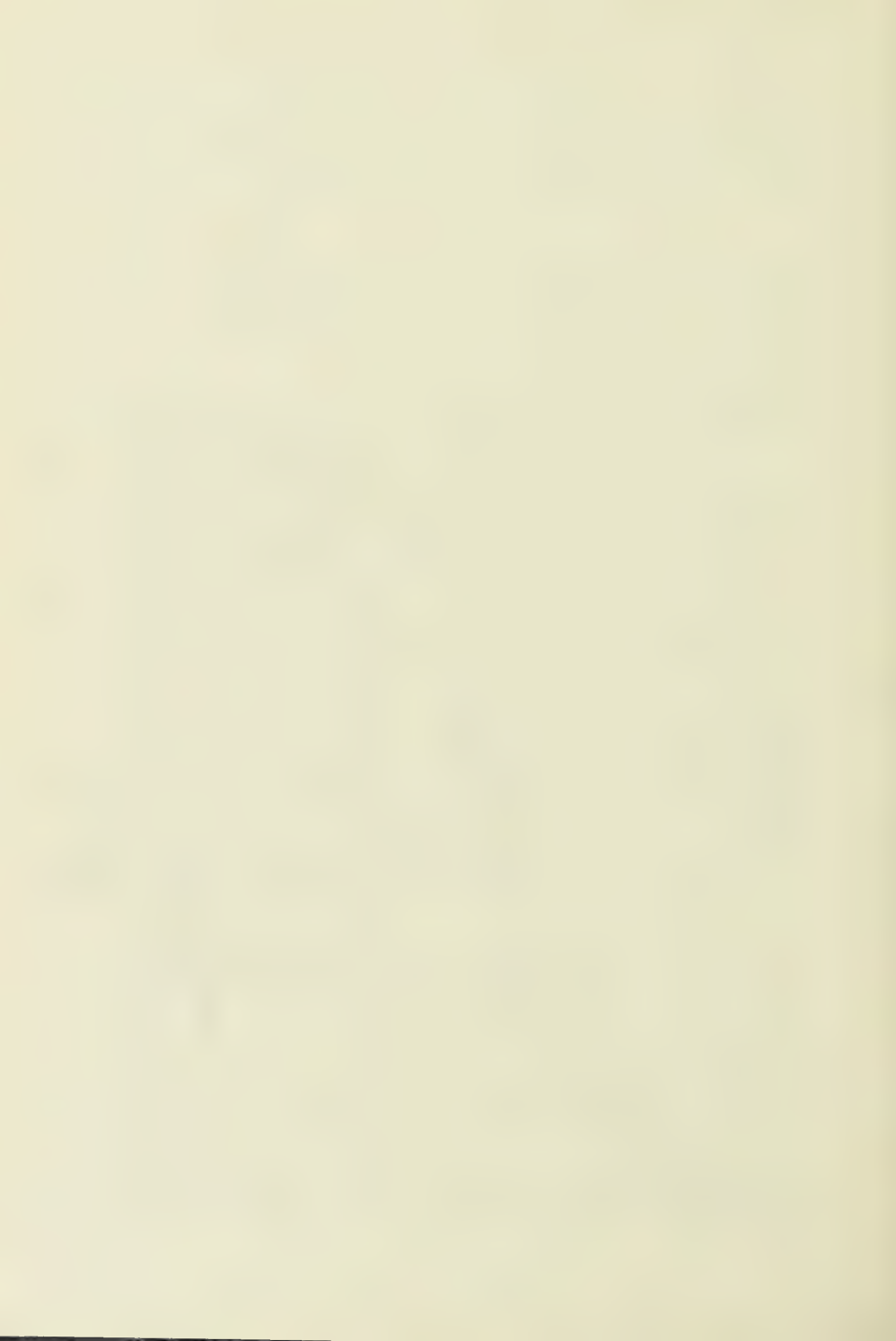
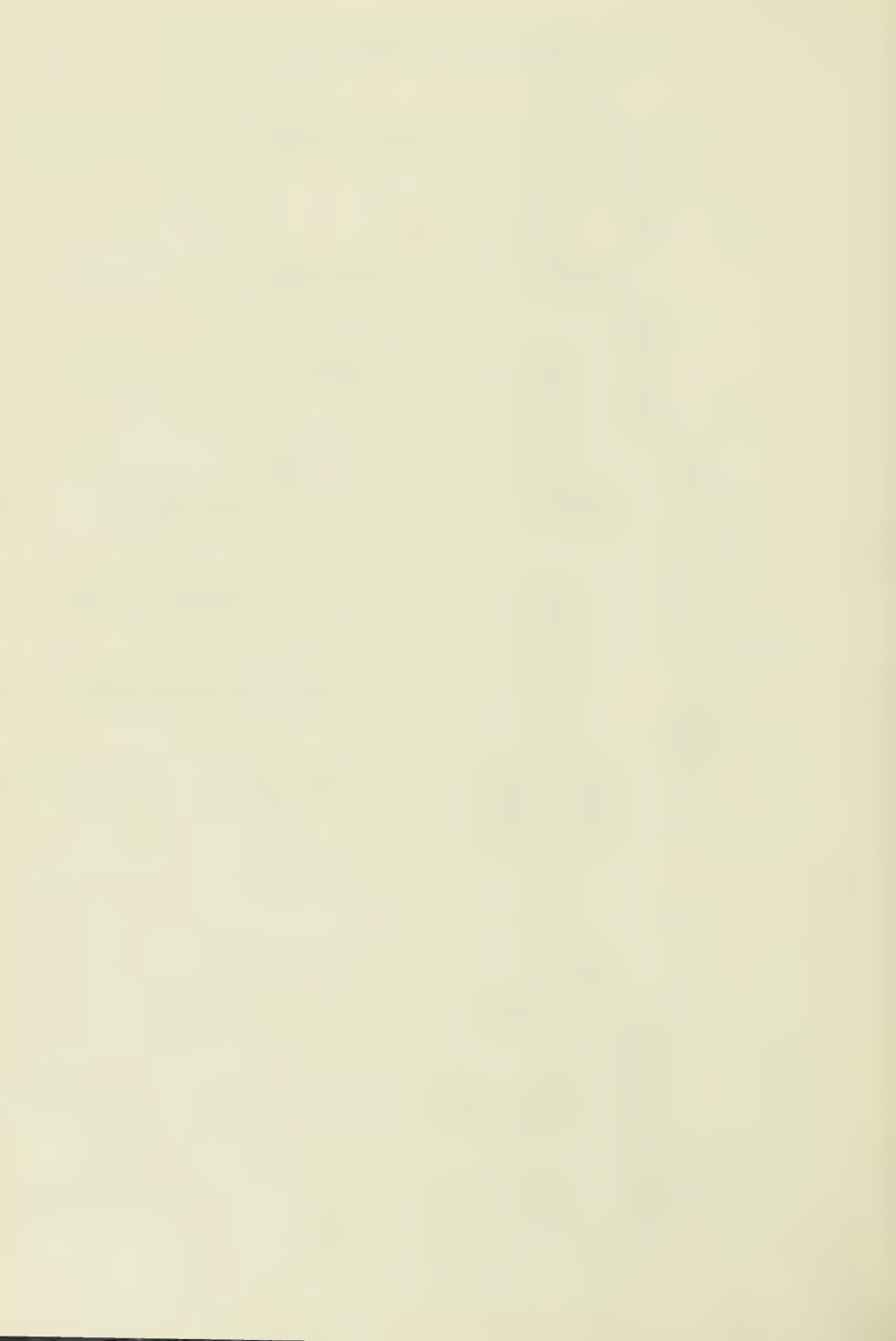


Tabelle 8

Darstellung der Silber-Zink-Legierungen

Probe	Einwaage				Auswaage				Chem. Analyse	
	Zink (g)	(Gew. %)	(At %)	Silber (g)	(Gew. %)	(At %)	Zn + Ag (g)	Zn + Ag (g)	Ag (Gew. %)	Abweichung v. d. Einwaage
1	2.034	10.03	15.53	18.236	89.97	84.47	20.270	20.23	89.80	-0.17
2	6.020	19.99	29.21	24.083	80.00	70.79	30.103	30.01	80.29	+0.29
3	2.487	25.04	35.57	7.447	74.96	64.43	9.934	9.90	75.19	+0.23
4	7.316	29.14	40.42	17.794	70.86	59.58	25.110	24.95	70.71	-0.15
5	10.303	34.07	46.03	19.904	65.93	53.97	30.243	30.11	65.99	+0.06
6	3.897	37.72	49.97	6.435	62.28	50.03	10.332	10.26	62.11	-0.17
7	12.104	40.19	52.58	18.011	59.81	47.42	30.115	30.00	59.99	+0.18
8	12.946	42.94	55.40	17.201	57.08	44.60	30.147	30.04	57.20	+0.12
9	12.100	44.96	57.41	14.812	55.04	42.59	26.912	26.80	51.93	-0.11
10	13.304	46.23	58.68	15.474	53.77	41.32	28.778	28.62	53.58	-0.19
11	16.326	46.98	59.39	18.423	53.02	40.61	34.749	34.60	53.16	+0.14
12	14.527	47.98	60.36	15.750	52.02	39.64	30.277	30.16	52.26	+0.24
13	14.420	49.03	61.35	14.990	50.97	38.65	29.410	29.30	50.86	-0.11



(Tabelle 8). Die geringen Gewichtsunterschiede zwischen den eingewogenen Metallen und den erhaltenen Legierungen dürften durch Rückstände im Schmelztiegel begründet sein. Auch die Verdampfung von Zink verursachte einen gewissen Gewichtsverlust. Es hat sich nämlich gezeigt, dass ein grösserer Gewichtsverlust auftritt (bis 0,4%), wenn bei höheren Temperaturen (etwa 400°C) das Schutzgas nochmals erneuert wurde, weil beim Abpumpen des Argons natürlich auch Zinkdampf abgeführt wird.

Das Konzentrationsverhältnis der Legierungen haben wir ausserdem noch durch eine quantitative Analyse (Silberbestimmung nach Volhard; 0,2% genau) kontrolliert. Es hat sich dabei gezeigt, dass der Silbergehalt bei der chemischen Analyse maximal nur um 0,3% von dem der Einwaage abweicht (Tabelle 8). Insgesamt ergab sich aber bei allen 20 Legierungen nur ein Zinkverlust von durchschnittlich 0,07 Gew.-%. Es war deshalb nicht notwendig, die eingewogenen Konzentrationen zu korrigieren.

Die gute Übereinstimmung der chemischen Analyse mit den eingewogenen Konzentrationen beweist jedoch noch nicht, dass die gewünschten Phasen entsprechend dem Zustandsdiagramm auch wirklich entstanden sind. Wir haben deshalb die einzelnen Proben auch metallographisch untersucht. Um die Legierungen besonders hinsichtlich einer Grobsaigerung zu kontrollieren, wurden die Schliffe an einem senkrechten Schnitt durch die Probe hergestellt. Zur Verhinderung von oberflächlichen Gefügeveränderungen haben wir die Proben von Hand geschliffen. Denn durch eine geringe Erwärmung treten besonders bei den Legierungen des Zinks, aber auch bei denen des Silbers an der Schlifffläche Gefügeveränderungen auf. Beim nachfolgenden Polieren kann dann diese so entstandene Schicht nicht mehr abgetragen werden und wir erhalten ein falsches Schliffbild der Legierung. Für das Polieren der Schliffe verwendeten wir zunächst Filz mit einer Aufschlämmung von Tonerde 1. Anschliessend benutzten wir Seidensamt als Poliertuch und Tonerde 2 und 3. Auch bei langsam laufender Polierscheibe konnten wir Riefen nicht vollkommen verhindern, da durch ausbrechende Kristallite das Poliertuch dauernd verunreinigt wurde.

Die Metallschliffe ätzten wir mit einer Mischung aus gleichen Volumteilen konz. NH_3 , 30% H_2O_2 und destilliertem Wasser. Bei den Legierungen der β -Phase musste an Stelle des NH_3 eine Lösung von KCN (3 g KCN auf 97 g dest. Wasser) verwendet werden. Die Ätzdauer war bei den einzelnen Phasen verschieden und betrug 10 - 120 Sekunden.

Die metallographische Untersuchung der Legierungen zeigt, dass immer die gewünschte Phase auskristallisierte. Auch die Lunkerbildung konnten wir durch das langsame Abkühlen der Proben vollständig verhindern und ausserdem auch immer die Einstellung des Gleichgewichts (keine Grobsaigerung) erreichen.

Selbst die häufig auftretende Korngrenzensaigerung haben wir durch unsere Herstellungsweise verhindern können, wie eine 800fache Vergrößerung der Schliffbilder zeigte.

Die wichtigsten Schliffbilder (Phasengrenzen) haben wir dieser Arbeit nebstehend beigelegt (68fache Vergrößerung) und im Zustandsdiagramm besonders gekennzeichnet.

Abb. 1 der Schliffbilder zeigt die reine α -Phase. In der Abb. 2 sehen wir das Schliffbild der $(\alpha + \beta)$ -Phase. Die kleinen Ringe in Abb. 3 (β -Phase) sind Ätzgruben, die durch notwendiges längeres Ätzen entstanden sind. Die Abb. 4 und 5 stellen die Schliffbilder der Legierungen aus dem heterogenen Bereich ($\beta + \gamma$) dar. In Abb. 5 ist deutlich die Zunahme des Anteils der γ -Phase gegenüber der Legierung der Abb. 4 ersichtlich. Die Abb. 6 - 9 sind Schliffbilder der γ -Phase. Abb. 7 zeigt im Gegensatz zu den anderen Abbildungen der γ -Phase eine Flächenätzung, die vielleicht durch eine Konzentrationsänderung des Ätzmittels verursacht sein könnte. Bei der Bestimmung der Bildungswärmen hat diese Legierung jedenfalls kein abweichendes Verhalten gezeigt. Die beiden letzten Abbildungen sind Schliffbilder der $(\gamma + \epsilon)$ -Phase (Abb. 10) und der ϵ -Phase (Abb. 11). Auffallend bei den Legierungen der γ -Phase ist noch, dass die Proben, deren Zinkgehalt grösser ist, als bei der stöchiometrischen Zusammensetzung Ag_5Zn_8 (nach Hume-Rothery eine stabile Phase) in wesentlich grösseren Kristalliten auskristallisierten, als jene mit geringerem Zinkgehalt. Das bedeutet also, dass die Legierungen der γ -Phase bei geringerem Zinkgehalt eine grössere Keimbildungsgeschwindigkeit besitzen. Es ist natürlich zu berücksichtigen, dass die Ausscheidung der γ -Phase durch eine peritektische Umwandlung ($\beta + \text{Schmelze} \rightarrow \gamma$) erfolgt, und der peritektische Punkt in der Nähe dieses Konzentrationsverhältnisses liegt. Diesen Einfluss auf die Keimbildung können wir allerdings auf Grund unserer Untersuchungen nicht näher beurteilen. Jedenfalls ist diese Erscheinung auf die Bestimmung der Lösungswärmen direkt nicht von Einfluss, weil wir bei der Lösung der Proben in flüssigem Zink die Kornung der γ -Phase wesentlich kleiner als die Grösse dieser Kristallite hielten. Auffallend ist allerdings, dass die Änderung der Korngrösse mit einer un stetigen Änderung der Bildungswärme bei der stöchiometrischen Zusammensetzung Ag_5Zn_8 zusammenfällt.

c) Messung der Lösungswärmen von Silber in flüssigem Zink bei 475°C (Tabelle 9, Abb. 18).

Für die Bestimmung der Lösungswärmen des Silbers in flüssigem Zink verwendeten wir Silber p.A. in Blechform von der Fa. Degussa und Zink chemisch rein p.A. von Riedel-de Häen. Die experimentelle Messmethode haben wir bereits im ersten Abschnitt dieser Arbeit (Seite 5) näher erklärt.

Abb. 18 Lösungswärmen von Silber in Zink bei 475° C

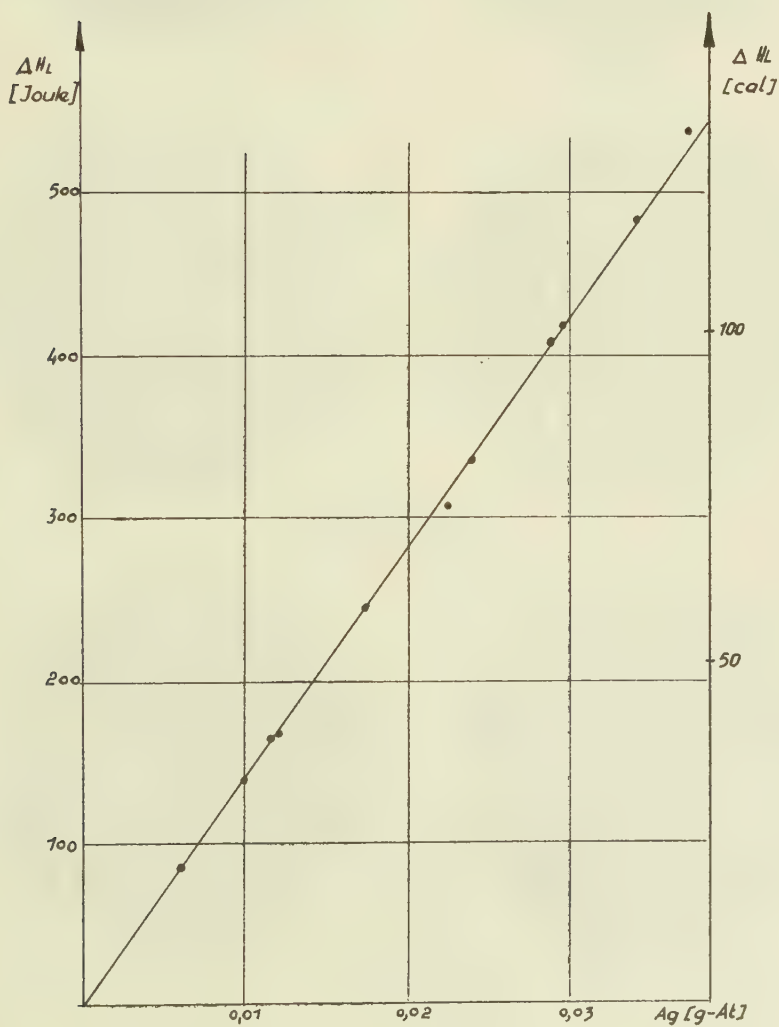




Abb. 1

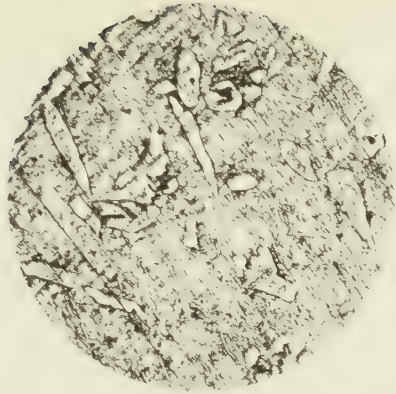


Abb. 2

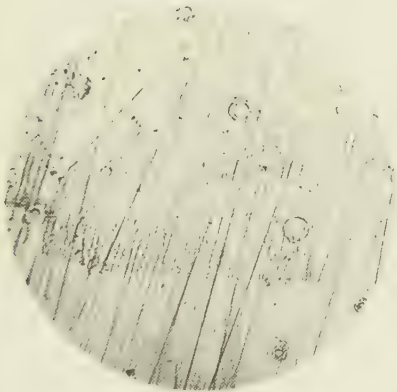


Abb. 3

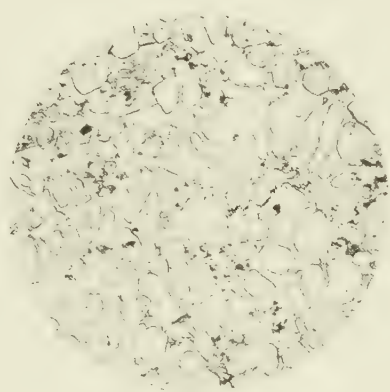


Abb. 4

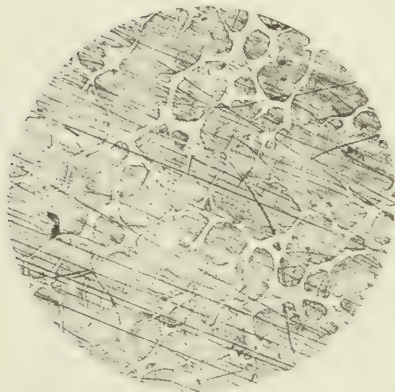


Abb. 5

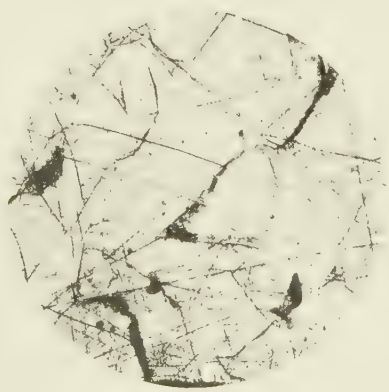


Abb. 6

Schliffbilder der Ag-Zn-Legierungen



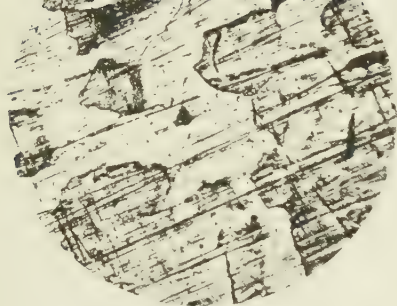


Abb. 7



Abb. 8

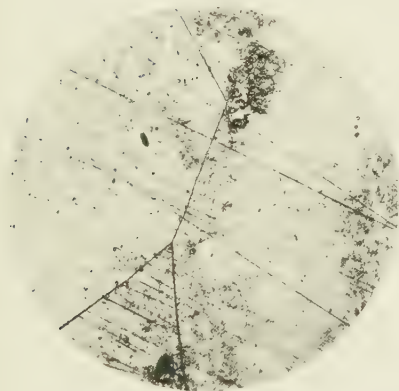


Abb. 9



Abb. 10

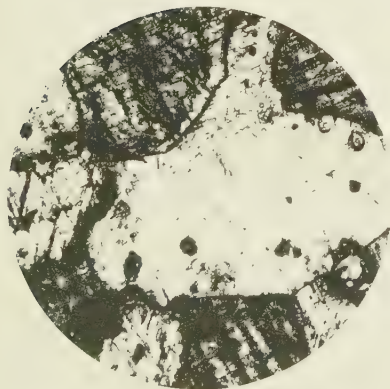


Abb. 11

Schliffbilder der Ag-Zn-Legierungen



Obwohl nach dem Zustandsdiagramm bei 475°C sich noch etwa 6 Gew.-% Silber in Zink lösen sollten, konnten wir für die Berechnung der Lösungswärme nur Messungen verwenden, bei denen weniger als 4 Gewichts-% Silber benutzt worden waren, da sich grössere Silbermengen nur unvollständig oder nur sehr langsam lösten. Diese unvollständige Auflösung grösserer Silbermengen konnten wir, abgesehen von Silberrückständen bei manchen Messungen, vor allem durch die Fälschung der Abkühlungskonstanten k des Kalorimeters beobachten. Auch Rühren der Schmelze während der Nachperiode und am Schluss der Messung verursachte im Falle unvollständiger Lösung eine nochmalige Temperaturerhöhung des Kalorimeters.

Tabelle 9

Lösungswärme des Silbers in flüssigem Zink bei 475°C

Probe	Silbermenge		Zinkmenge (g)	Temperatur- erhöhung des Kalorimeters (μV)	Gemessene Wärmetönung Q (Joule)
	(g)	$(g-\text{At}) \cdot 10^3$			
1	0.671	6.22	94.83	25.80	86.40
2	1.081	10.02	94.78	41.30	138.30
3	1.271	11.78	94.25	49.06	164.30
4	1.325	12.28	94.93	49.65	166.28
5	1.892	17.54	94.94	72.90	244.1
6	2.430	22.53	95.20	91.90	307.8
7	2.607	24.17	95.02	100.06	335.1
8	3.164	29.33	95.02	121.83	408.0
9	3.215	29.80	94.80	124.84	418.1
10	3.710	34.39	94.90	144.04	482.4
11	4.080	37.82	95.03	160.30	536.9

Durch Ausgleichsrechnung erhalten wir daraus eine Lösungswärme von $-13.983 \pm 0.125 \text{ kJ/g-Atom. } (= \pm 0.9\%)$. (Negatives Vorz. = exotherm.)

Mittlerer Fehler der Einzelmessung: $m_E = \pm 2.9 \text{ J}$

Als Lösungswärme von festem Silber in flüssigem Zink bei 475°C erhalten wir (Tabelle 9):

$$\begin{aligned} & -13.98 \pm 0.13 \text{ kJ/g-At (m}_E = 0.9\%) \quad \text{oder} \\ & - 0.130 \pm 0.001 \text{ kJ/g Silber.} \end{aligned}$$

Wir wollen nun die Zuverlässigkeit dieses Wertes noch genauer untersuchen:

Eine Oxydation des Zinks durch atmosphärischen Sauerstoff ist durch die apparative Anordnung ausgeschlossen (gasdichtes Reaktionsgefäß mit Argon als Schutzgas im Überdruck). Lediglich der im Silber gelöste Sauerstoff konnte unsere Ergebnisse fälschen. Nach Untersuchungen von E. W. R. STEACIE u. F. M. G. JOHNSON (Lit. 12) kann aber Silber bei 500°C und einer Atmosphäre maximal nur 10 Vol.-% Sauerstoff lösen. In einem Grammatom Silber ($107.88 \text{ g} = 10.23 \text{ cm}^3$) können daher höchstens 1.023 cm^3 Sauerstoff enthalten sein. Lassen wir diesen Sauerstoff quantitativ mit Zink reagieren ($\text{Zn} + \frac{1}{2} \text{O}_2 \rightarrow \text{ZnO}$, $\Delta H = 83.3 \text{ kcal} = 348.2 \text{ kJ}$), so wird die Lösungswärme von 13.98 kJ/g-Atom Silber maximal nur um 0.031 kJ ($= 0.2\%$) beeinflusst. Ein Fehler dieser Größenordnung kann bei der erreichten Messgenauigkeit vernachlässigt werden.

Durch Rühren der Schmelze mit dem Glasrührer tritt, wie wir in einem Blindversuch feststellten, keine Erwärmung des Kalorimeters auf, so dass auch hierdurch die Lösungswärme nicht verfälscht wird. (Empfindlichkeit des Kalorimeters 4 J).

Metallschliffe, die wir von den Proben mit dem gelösten Silber nach der Messung angefertigt haben, zeigen, dass sich das Silber vollständig und gleichmäßig im Zink gelöst hat.

Einen weiteren Beweis für die vollständige Auflösung des Silbers brachte eine quantitative Analyse des Silbergehalts einer Probe. Dabei wurde der Silbergehalt verschiedener Teilstücke aus einer Probe durch Titration mit einer $(\text{NH}_4)\text{-SCN}$ -Lösung (nach Volhard) bestimmt. Von der Probe Nr. 11 (Tabelle 9: 95.03 g Zn, 4.080 g Ag = 4.12 Gewichts-%) ergab die chemische Analyse von Teilstücken von

3.024 g	einen Silbergehalt von	0.124 g	=	4.09 Gew.-%
5.289 g	"	"	"	0.216 g = 4.08 "
4.813 g	"	"	"	0.198 g = 4.12 "
5.108 g	"	"	"	0.208 g = 4.07 "
4.173 g	"	"	"	0.173 g = 4.14 "
22.407 g				0.919 g = 4.10 Gew.-%

Daraus errechnet sich für die ganze Probe (99.11 g) ein Silbergehalt von 4.061 g. Diese gute Übereinstimmung auf 0,5% mit der gelösten Silbermenge (4.080 g) zeigt also, dass eine gleichmässige Auflösung des Silbers erfolgt war.

d) Messung der Lösungswärmen der Silber-Zink-Legierungen in flüssigem Zink bei 475°C (Tabelle 10, Abb. 19).

Für die Bestimmung der Lösungswärmen der Legierungen haben wir die Proben im allgemeinen ausgewalzt, um eine möglichst grosse Lösungsgeschwindigkeit zu erreichen. Die spröden γ -Phasen wurden in feiner Körnung ($\varnothing$ 0.5 bis 1.0 mm) in Zink gelöst. Bei der Bestimmung der Lösungswärme ist eine eventuelle Energieaufnahme durch Kaltverformung der Metalle zu beachten. L. B. TICKNOR u. M. B. BEVER (Lit. 13) konnten nämlich an Silber-Gold-Legierungen kalorimetrisch eine Energiezunahme durch Kaltverformung bis zu 100 J/g-At Legierung feststellen. Wir haben deshalb unsere Proben in verschiedenen Formen aufgelöst (kleine und grosse Bleche, Drehspäne, grobe Feilspäne). Dabei konnten wir aber keine Streuung der Messergebnisse beobachten. Wir vermuten deshalb, dass eine Energieaufnahme durch Kaltverformung, wenn sie bei uns überhaupt vorhanden ist, durch Tempern der Proben im Kalorimeter wieder verschwindet. Die Proben befinden sich nämlich nach dem Einbau 3 - 4 Stunden lang im Kalorimeter auf etwa 475°C, bis das Kalorimeter wieder messbereit ist. Ausserdem ist der genannte Energiebetrag im allgemeinen um Grössenordnungen kleiner als die bei diesen Legierungen auftretenden Lösungswärmen. Den Verlauf der Lösungswärmen mit zunehmendem Zinkgehalt der Legierungen haben wir in Abb. 19 dargestellt (siehe auch Tabelle 10). Bei den Legierungen α -, β - und teilweise bei denen der γ -Phasen sind die Lösungswärmen exotherm. Sie nehmen von rund - 14 kJ/g-At des reinen Silbers nahezu linear bis auf - 2 kJ/g-At der zinkreichen β -Phase zu. Die Lösungswärme der γ -Phasen beginnt dann mit einem tieferen Wert (- 3 kJ/g-At) und steigt mit zunehmendem Zinkgehalt sehr steil bis auf + 1.5 kJ/g-At (61 At-% Zink) an. Von hier, der stöchiometrischen Zusammensetzung Ag_5Zn_8 an, nimmt dann die Lösungswärme mit höherem Zinkgehalt bis zur Phasengrenze γ -($\gamma + \epsilon$) nur mehr langsam zu (+ 1.98 kJ/g-At). Innerhalb der ϵ -Phase liegt bei etwa 75-At-% (VEK 1.75) ein scharf ausgeprägtes Maximum der Lösungswärme mit etwa + 3.7 kJ/g-At. Die gemessenen Lösungswärmen der Legierungen aus den heterogenen Bereichen liegen jeweils auf den Verbindungsgeraden zwischen den Randwerten der reinen Phasen.

e) Berechnung der Bildungswärme der Silber-Zink-Legierungen (475°C) (Tabelle 11, Abb. 20).

Aus den gemessenen Lösungswärmen der Legierungen haben wir unter Berücksichtigung der Lösungswärme des reinen Silbers (Tabelle 11, Spalte 5)

die Bildungswärme der Silber-Zink-Legierungen für 475°C berechnet (Spalte 6), ($\text{Ag(s)} + \text{Zn(l)}$). Mit Hilfe der Schmelzwärme des Zinks (475°C), (Spalte 7) wurden sodann diese Werte auf die Bildungswärme der Legierungen aus den festen Komponenten umgerechnet (Spalte 8). Aus den spezifischen Wärmen ($c_p(\text{s})$ und $c_p(\text{l})$) für Zink von K. K. KELLEY (Lit. 14) erhalten wir die Schmelzwärme für 475°C zu:

$$\begin{aligned}
 Q &= \Delta H^S + \int_{T_1}^{T_2} c_p(\text{l}) dT - \int_{T_1}^{T_2} c_p(\text{s}) dT & T_1 &= 692.5^\circ\text{K} \\
 & & T_2 &= 748^\circ\text{K} \\
 &= 1765 + \int_{T_1}^{T_2} 7.50 dT - \int_{T_1}^{T_2} (5.35 + 2.40 \cdot 10^{-3} T) dT \\
 &= 1789 \text{ (cal/g-Atom)} = 7478 \text{ (J/g-At Zn)}.
 \end{aligned}$$

(Durch diese Interpolation wird die Schmelzwärme des Zinks nur um 1.4% korrigiert, so dass durch diese Umrechnung kein bemerkenswerter Fehler eingeführt werden kann).

f. Berechnung der Mischungswärmen des Systems Silber-Zink für 475°C.

Aus den Lösungswärmen des festen Silbers in flüssigem Zink haben wir noch näherungsweise die Mischungswärmen für flüssiges Silber und flüssiges Zink berechnet. Eine Messung der Mischungswärmen ist in diesem System direkt nicht möglich, weil das Zink beim Schmelzpunkt des Silbers (961°C) bereits siedet (Siedepunkt Zn 907°C).

Nach den Daten von K. K. KELLEY (Lit. 14) für die Enthalpien des festen und flüssigen Silbers erhalten wir, wie die folgende Rechnung zeigt, für 475°C (= 748°K) eine Schmelzwärme des Silbers von +11.5 kJ/g-At. Die Schmelzwärme, die beim Schmelzpunkt des Silbers 11.9 kJ/g-At beträgt, nimmt also bei tieferen Temperaturen ab.

$$H(\text{s})^{748} = 5.09T + 1.02 \cdot 10^{-3} T^2 - 0.36 \cdot 10^5 T^{-1} - 1488 = 2.834 \frac{\text{kcal}}{\text{g-At}}$$

$$H(\text{l})^{748} = 7.30T + 120 = 5.590 \text{ [kcal/g-At]}$$

somit beträgt die Schmelzwärme bei 475°C:

$$H^S = +2.756 \text{ [kcal/g-At]} = +11.5 \text{ [kJ/g-At]}.$$

Tabelle 10 Lösungswärme der Silber-Zink-Legierungen in flüssigem Zink bei 475°C

Wasserwert des Kalorimeters: 3.349 (J/μV); negatives Vorzeichen = exotherm

Probe	Legierung At-% Zn	Zinkmenge (g)	Temperatur- erhöhung des Kalorimeters (μV)	gemessene Wärmemenge (Joule)	Korrektur für kleine Wärmemengen (%)	Korrig. Lösungs- wärme (Joule)	Mittelwert der Lösungs- wärme (kJ/g-At)	Mittlerer Fehler der Einzelmessung mg (kJ)
		(g-At)						
1	15.53	2.220	2.189	95.02	62.30	-208.6	-0.53	
2		1.614	1.591	95.15	46.27	-154.9	-0.75	
3		1.681	1.658	94.43	41.39	-138.6	-0.90	± 0.44
4	29.21	1.470	1.540	94.97	28.24	- 94.67	-6.11	
5		1.408	1.475	94.99	28.78	- 96.32	-6.50	
6		1.783	1.888	94.63	36.34	-121.70	-6.52	± 0.23
7	35.57	1.090	1.175	94.98	22.97	- 59.12	-4.95	
8	40.42	1.714	1.890	94.64	23.64	- 79.17	-4.16	
9		1.646	1.815	94.33	23.27	- 77.93	-4.25	± 0.10
10		1.304	1.438	94.89	19.05	- 63.80	-4.36	
11	46.03	2.391	2.707	94.38	26.30	- 88.08	-3.23	
12		1.386	1.569	95.09	16.37	- 54.82	-3.42	± 0.19
13		1.918	2.171	94.87	23.79	- 76.67	-3.62	
14	49.97	1.041	1.202	94.05	9.88	- 33.09	-2.66	
15		1.502	1.734	94.96	13.49	- 45.18	-2.64	
16		1.268	1.464	94.88	12.80	- 42.87	-2.85	± 0.16
17	52.58	0.783	0.892	95.76	5.88	- 19.69	-2.11	
18		0.796	0.931	94.66	7.33	- 24.55	-2.53	± 0.21
19		2.162	2.528	94.22	17.30	- 67.94	-2.26	
20	55.40	1.179	1.399	95.06	14.32	- 57.85	-2.62	
21		0.702	0.833	95.26	6.38	- 21.37	-2.45	± 0.14
22		1.092	1.296	94.79	9.60	- 31.82	-2.37	
23		1.208	1.433	95.03	10.16	- 33.99	-2.28	
24	57.41	1.587	1.901	94.93	22.43	- 69.28	-3.03	
25	58.68	1.604	1.814	94.41	21.62	- 67.14	-3.09	± 0.22
26		0.710	0.856	94.90	8.90	- 29.62	-2.66	
27	59.39	2.973	3.598	95.07	21.43	- 71.77	-1.97	
28		1.560	1.888	94.74	12.74	- 42.68	-2.20	± 0.12
29		1.519	1.839	94.28	11.70	- 39.18	-2.07	
30	60.36	2.953	3.592	94.13	2.90	- 9.72	-0.26	
31		1.815	2.208	95.00	4.36	- 14.02	-0.60	± 0.18
32		1.793	2.181	95.39	3.59	- 12.02	-0.61	
33	61.95	2.293	2.804	94.85	-18.26	+ 48.24	+1.68	
34		1.392	1.702	94.84	-13.75	+ 36.34	+2.07	± 0.22
35		2.603	3.183	94.69	-14.74	+ 40.36	+1.52	
36		1.732	2.118	94.49	-11.80	+ 39.62	+1.81	
37		1.974	2.413	94.97	-11.85	+ 39.69	+1.60	
38	62.44	2.173	2.967	94.49	-12.60	+ 42.20	+1.81	
39		1.787	2.197	94.63	-11.33	+ 37.94	+1.67	± 0.09
40		1.658	2.038	95.00	-11.28	+ 37.77	+1.80	
41	63.16	2.423	2.991	94.48	-25.80	+ 67.66	+2.23	
42		1.617	1.996	94.49	-11.06	+ 37.04	+1.80	± 0.17
43		1.570	1.938	94.88	-11.83	+ 39.62	+1.68	
44		2.093	2.583	94.31	-14.98	+ 50.17	+1.90	
45	65.13	0.972	1.212	94.96	-10.23	+ 34.26	+2.73	
46		1.537	1.917	94.44	-14.90	+ 49.90	+2.54	± 0.10
47		1.511	1.885	94.88	-15.01	+ 50.30	+2.61	
48	69.10	1.647	2.098	95.83	-21.49	+ 71.97	+3.39	
49		1.783	2.272	94.69	-22.58	+ 75.62	+3.30	± 0.11
50		1.530	1.949	94.91	-20.68	+ 69.26	+3.51	
51	73.40	1.808	2.358	94.85	-28.48	+ 95.38	+4.03	
52		1.721	2.244	93.84	-25.06	+ 83.93	+3.71	± 0.22
53		1.509	1.968	94.52	-21.55	+ 72.17	+3.62	
54	77.64	1.882	2.514	94.28	-29.10	+ 97.46	+3.86	
55		1.475	1.970	94.03	-20.17	+ 67.55	+3.38	± 0.24
56		1.636	2.185	95.10	-24.27	+ 81.28	+3.69	
57	79.39	2.578	3.478	94.82	-33.41	+111.90	+3.21	
58		1.202	1.622	95.00	-15.47	+ 51.81	+3.12	± 0.25
59		1.623	2.190	94.88	-23.84	+ 79.84	+3.60	

Bei den Messungen Nr. 7, 20, 24, 25, 28, 33, 34, 41 betrug der Wasserwert des Kalorimeters 2.643 (J/μV)

Abb. 19
 Lösungswärmen
 der Silber-Zink-Legierungen
 in flüssigem Zink bei 475°C

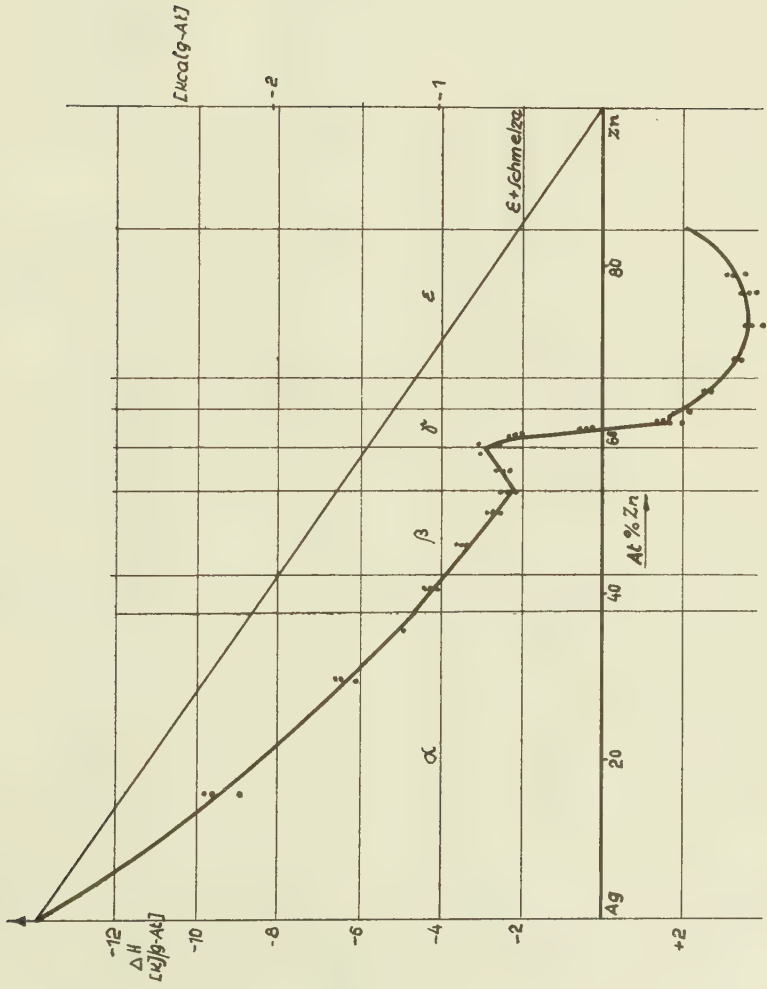
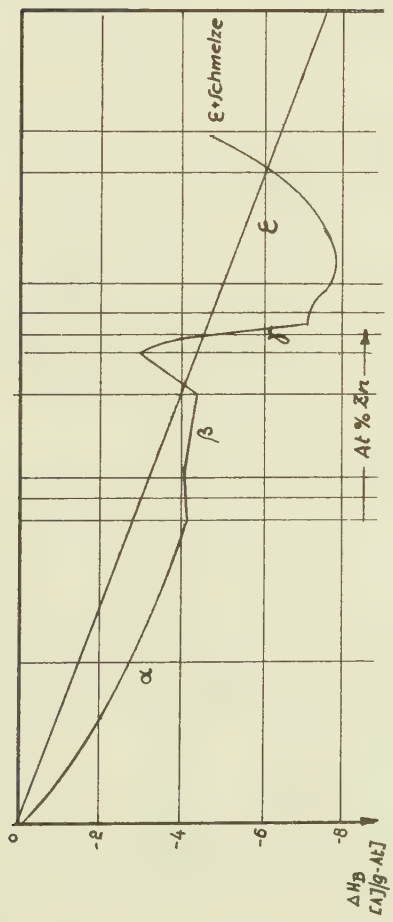


Abb. 20
Bildungswärmen
der Silber-Zink-Legierungen
bei 475 °C

a) $\text{Ag(s)} + \text{Zn(l)}$



b) $\text{Ag(s)} + \text{Zn(s)}$

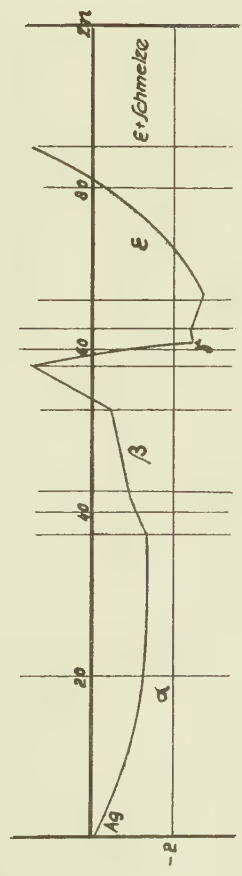


Tabelle 11

Bildungswärme der Silber-Zink-Legierungen bei 475°C

Probe	At-% Zn	At-% Ag	gem.Lö- sungs- wärme d. Leg. (kJ/g-At)	Lösungs- wärme d. Silbers m(1-x) (kJ)	Bildungs- wärme für Ag(s) + Zn(l) (kJ/g-At)	Schmelz- wärme d. Zinks H _s · x (kJ)	Bildungs- wärme für Ag(s) + Zn(s) (kJ/g-At)
1	2	3	4	5	6	7	8
1	15.53	84.47	-9.39	-11.81	-2.42	-1.16	-1.26
2	29.21	70.79	-6.38	- 9.90	-3.52	2.18	-1.34
3	35.57	64.43	-4.95	- 9.01	-4.06	2.66	-1.40
4	40.42	59.58	-4.26	- 8.33	-4.07	3.02	-1.05
5	46.03	53.97	-3.43	- 7.55	-4.12	3.44	-0.68
6	49.97	50.03	-2.68	- 7.00	-4.32	3.74	-0.58
7	52.58	47.42	-2.27	- 6.63	-4.36	3.93	-0.40
8	55.40	44.60	-2.43	- 6.24	-3.81	4.14	+0.33
9	57.41	42.59	-3.03	- 5.96	-2.93	4.29	+1.36
10	58.68	41.32	-2.87	- 5.78	-2.91	4.39	+1.48
11	59.39	40.61	-2.08	- 5.68	-3.60	4.44	+0.48
12	60.36	39.64	-0.46	- 5.54	-5.08	4.51	-0.57
13	61.35	38.65	1.74	- 5.41	-7.15	4.59	-2.56
14	62.44	37.56	1.76	- 5.25	-7.01	4.67	-2.34
15	62.16	36.84	1.98	- 5.15	-7.13	4.72	-2.41
16	65.13	34.87	2.63	- 4.88	-7.51	4.87	-2.64
17	69.10	30.90	3.40	- 4.32	-7.72	5.17	-2.55
18	73.40	26.60	3.79	- 3.72	-7.51	5.49	-2.02
19	77.64	22.36	3.65	- 3.13	-6.78	5.81	-0.97
20	79.39	20.61	3.31	- 2.88	-6.19	5.94	-0.25

Für die Bildungswärme der einzelnen Phasen erhalten wir durch Ausgleichsrechnung folgende Ausdrücke:

$$\Delta H_{\alpha} = 7.3 x^2 - 6.32 x$$

$$\Delta H_{\beta} = 4.66 x - 2.87$$

$$\Delta H_{\gamma_1} = - 58 x^2 - 23 x + 34$$

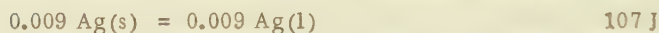
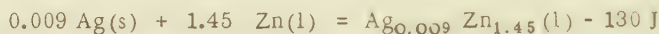
$$\Delta H_{\gamma_2} = 5.1 x - 5.6$$

$$\Delta H_{\epsilon} = 2.1 x^2 + 18.5 x - 16.5$$

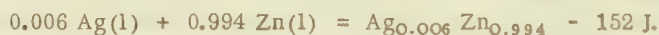
Beim Lösen von 1 g Silber in flüssigem Zink (wir benutzen 1.45 g-At Zn) erhielten wir bei unseren Messungen eine Lösungswärme von 130 J, oder in g-At ausgedrückt:



Für 1 g, bzw. für 0.009 g-At Silber ($0.009 = 1/107.88$) haben wir soeben eine Schmelzwärme von $11500/107.88 = 107$ Joule berechnet. Wir erhalten also nach folgenden Gleichungen bei der Mischung von 0.009 g-At flüssigem Silber und 1.45 g-At flüssigem Zink eine Wärmetönung von -237 Joule.



Beziehen wir diese Reaktion auf 1 g-At entstehende Legierung, so erhalten wir



Wir führen nun die Funktion $\xi = \Delta H/x(1-x)$ (s. Abschnitt C) ein. Da ξ erfahrungsgemäss für geringe Konzentrationen praktisch konstant ist, können wir $\xi(0.006) = \xi(0)$ annehmen und bekommen als erste Lösungswärme des Silbers in Zink

$$L_{\text{Ag}} = \xi(0.006) = \Delta H/x(1-x) = -152/0.006 \cdot 0.994 = -25.2 \text{ kJ/g-At.}$$

Rechnen wir nun mit der vermutlich recht groben Näherung einer regulären Lösung, so ist ξ für den ganzen Konzentrationsbereich konstant und die Mischungswärmen lassen sich angenähert durch

$$\Delta H_M = \xi \cdot x(1-x) \quad \text{berechnen.}$$

Wir erhalten somit für das System Silber-Zink eine maximale Mischungswärme von -6.3 kJ/g-At. (Maximum bei $x = 0.5$, Abb. 22).

Eine von O. KUBASCHEWSKI (Lit. 15) aufgestellte Regel über das Verhältnis der Mischungs- und Bildungswärmen einer Legierung deckt sich somit nicht mit unseren Ergebnissen. Nach dieser Regel soll nämlich die Mischungswärme einer Legierung etwa zwei Drittel der Bildungswärme einer Legierung gleicher Zusammensetzung betragen. Wir finden dagegen einen höheren Betrag für die Mischungswärme (zwei bis drei-fach und nicht $\frac{2}{3}$).

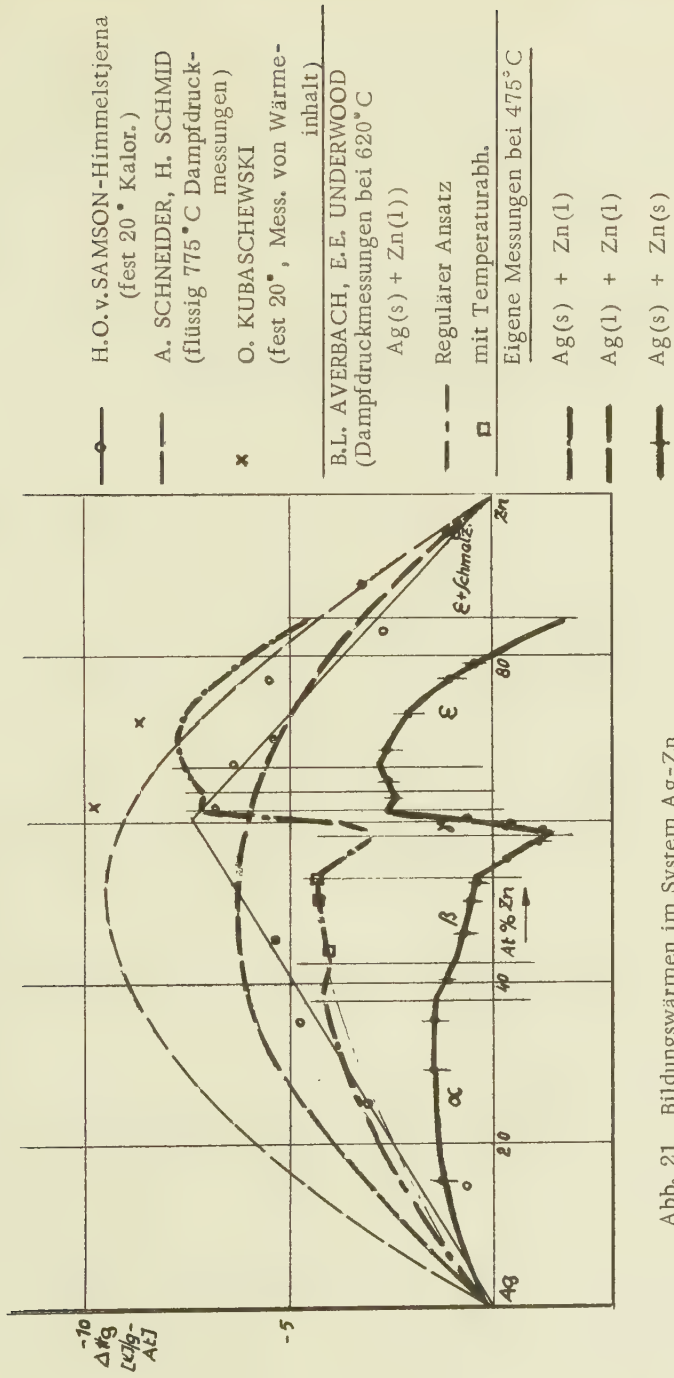
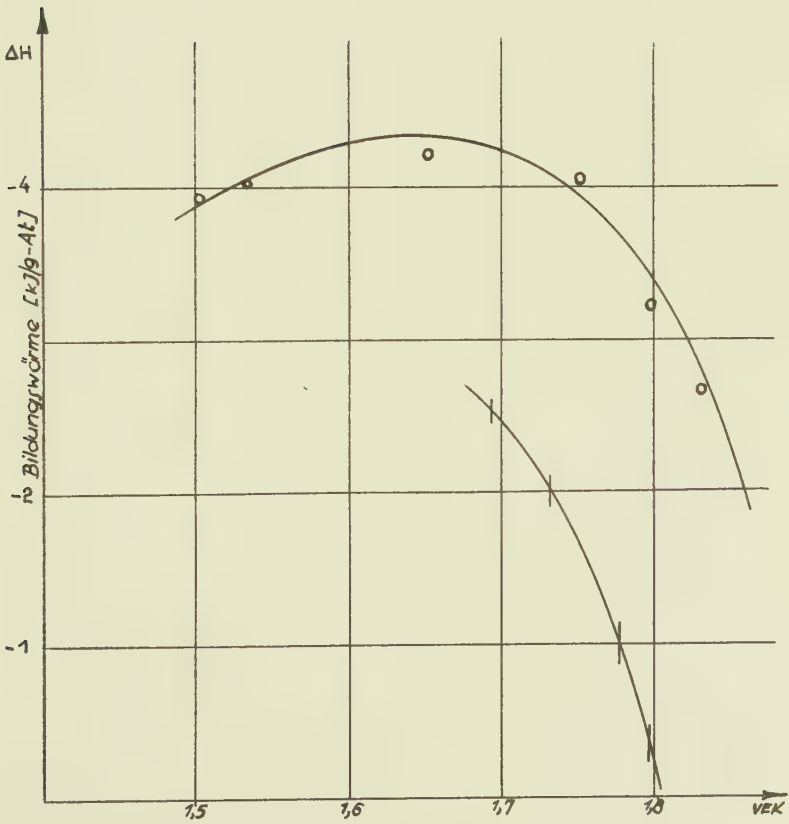


Abb. 21 Bildungswärmen im System Ag-Zn

Abb. 22

Abhängigkeit der Bildungswärme in der
 ϵ -Phase (Ag-Zn) und ξ -Phase (Ag-Al)
von der VEK



2. Vergleich der Bildungswärmen mit Literaturwerten.

Die Ergebnisse der früheren und der eigenen Messungen im System Silber-Zink haben wir in Abb. 21 zusammengestellt. H. O. v. SAMSON-HIMMELSTJERNA (Lit. 16) bestimmte die Bildungswärme indem er Silber von 1300°C auf Zink von 600°C goss und die dabei auftretende Temperaturerhöhung des Kalorimeters bei Zimmertemperatur bestimmte. Nach Abzug der Wärmeinhalte der eingebrachten Metalle ergibt sich eine maximale Bildungswärme (fest 20°) von etwa -7.5 kJ/g-At. bei 60 At-% Zink. Diese Messungen zeigen offenbar keine Übereinstimmung mit dem wirklichen Verlauf der Bildungswärme dieses Systems. Berücksichtigen wir, dass die Enthalpie des Silbers bei 1300° rund 50 kJ/g-At beträgt, so ist der von SAMSON-HIMMELSTJERNA gefundene Wert etwa 15% dieser Wärmemenge. Da aber das Silber bei 1300°C dem Ofen entnommen und in das Kalorimeter eingegossen wird, besteht keinerlei Anhaltspunkt für die wahre Temperatur des Silbers beim Eingiessen. Ein Temperaturunterschied von 50° ändert den Wärmeinhalt schon um 2 - 3 kJ/g-At. , also um einen Betrag von der Grösse der Bildungswärme selbst. Es kommt aber noch hinzu, dass die Enthalpie des Silbers bei 1300°C nur ungenau bekannt ist (Bestimmung von S. UMINO (Lit. 17) u. F. WÜST, A. MEUTEN u. R. DURRER (Lit. 18) sind nur wenig zuverlässig). Als weitere Fehlerquelle kommt die vermutlich lebhafteste Verdampfung und Oxydation des Zinks in Frage. Ausserdem wird die Genauigkeit dieser kalorimetrischen Messmethode bestenfalls mit 5% veranschlagt. Diese genannten Fehlerquellen reichen völlig aus um die Diskrepanz der Bildungswärmen von einigen kJ/g-At. zu erklären. Ausserdem ist die hier angewandte Gussmethode viel zu ungenau um feinere Einzelheiten der Bildungswärme hervortreten zu lassen. A. SCHNEIDER u. H. SCHMID (Lit. 19) leiten aus Dampfdruckmessungen die Bildungswärme für das flüssige System ab. Diese Werte liegen wesentlich höher, als nach unserer näherungsweise Berechnung zu erwarten wäre. Da wir aber von der groben Näherung einer regulären Lösung ausgegangen waren, kann unser Wert nicht als Widerlegung dieser Ergebnisse angesehen werden. Eine endgültige Angabe der Mischungswärme kann erst nach einer genauen Messung der spezifischen Wärmen und Schmelzwärmen der Legierungen gegeben werden.

O. KUBASCHEWSKI (Lit. 20) hat bei 2 Konzentrationen die Bildungswärme (fest 20°) nach dem Satz von Kirchhoff durch Kombination eigener Messungen der Wärmeinhalte in fester und flüssiger Phase und der von A. SCHNEIDER u. H. SCHMID angegebenen Daten berechnet. Es resultieren die beiden in Abb. 21 eingetragenen Punkte, die sogar noch höher liegen, als die von H. O. v. SAMSON-HIMMELSTJERNA angegebenen Werte. Daraus müsste man folgern, dass entweder die von O. KUBASCHEWSKI gemessenen Wärmeinhalte oder die

Mischungswärmen von A. SCHNEIDER u. H. SCHMID, vermutlich aber beide, nicht genau sind. Bei unseren Messungen von Mischungswärmen hatten wir bereits die Erfahrung gemacht, dass die aus Gleichgewichtsmessungen abgeleiteten Mischungswärmen bis zu 30% von exakten kalorimetrischen Messungen abweichen können. Die von O. KUBASCHEWSKI ausgeführten Messungen wurden mit einer Apparatur ausgeführt, deren Messgenauigkeit bei grossen Wärmetönungen (4000 J) zu 4% und bei kleineren Reaktionswärmen noch schlechter angegeben wird. Die in der Kirchhoffschen Gleichung eingehenden Unterschiede der spezifischen Wärmen c_p sind aber von gleicher Grössenordnung wie die kalorimetrische Genauigkeit.

C. E. BIRCHENALL u. C. H. CHENG (Lit. 21) haben die Temperaturabhängigkeit des Dampfdruckes von Silber-Zink-Legierungen gemessen (vorwiegend Legierungen der α -Phase). Da aber von diesen Autoren der Dampfdruck nur in verschiedenen Temperaturintervallen bestimmt wurde, müsste für eine genauere Berechnung der Bildungswärmen ($\Delta H = RT^2 d \ln \gamma / dT$) die Temperaturabhängigkeit der Aktivitätskoeffizienten (γ) für eine gemeinsame Temperatur T extrapoliert werden. Eine brauchbare Extrapolation ist jedoch nicht möglich, da die gemessenen Aktivitätskoeffizienten sehr stark streuen. Wir haben deshalb im Zusammenhang mit den Dampfdruckmessungen von E. E. UNDERWOOD u. B. L. AVERBACH (Lit. 22) (genaue Temperaturabhängigkeit des Dampfdruckes in der β -Phase), die Bildungswärme der Legierungen der α - und β -Phase nur unter der recht willkürlichen Annahme des regulären Verhaltens abgeleitet (ohne Temperaturabhängigkeit der Aktivitätskoeffizienten).

In diesem Falle ist die partielle Enthalpie $\bar{\Delta H} = RT \ln \gamma$. Daraus erhalten wir die integrale Bildungswärme ΔH ($\Delta H = x\bar{\Delta H}_{Zn} + (1-x)\bar{\Delta H}_{Ag}$) für die Legierungen aus festem Silber und flüssigem Zink (Tabelle 13, $T = 620^\circ C$). Es ergibt sich eine Kurve, die sich unseren Messungen recht gut anpasst, aber keine Einzelheiten aufweist (Abb. 21). Auch der von E. E. UNDERWOOD u. B. L. AVERBACH selbst abgegebene Wert für 50 At-% liegt bei 0.94 kcal/g-At = 3.94 kJ/g-At. Auch diese Autoren haben, wie aus den partiellen Grössen zu entnehmen ist, offensichtlich mit der regulären Näherung gerechnet (Tabelle 13). Aus diesen Ergebnissen können wir schliessen, dass die Entropie in diesem Bereich nahezu ideal verlaufen wird, wenn die Übereinstimmung nicht als zufällig angesehen werden soll.

Verwenden wir den aus dieser Näherung erhaltenen Wert für die an Zink ungesättigte β -Phase ($x_{Zn} = 0.42$), der sich übrigens mit unserem kalorimetrischen Ergebnis deckt, und berücksichtigen wir im Bereich der β -Phase auch die Temperaturabhängigkeit des Dampfdruckes (Messung B. L. AVERBACH), so ergibt sich, wie die nachfolgende Berechnung zeigt, eine Bildungswärme von

Tabelle 13

Berechnung der Bildungswärme aus Dampfdruckmessungen

x_{Zn}	a_{Zn}	γ_{Zn}	a_{Ag}	γ_{Ag}	$\log \gamma_{Zn}$	$\log \gamma_{Ag}$	$\overline{\Delta H}_{Zn}$	$\overline{\Delta H}_{Ag}$	$\Delta H_{(cal)}$	$\Delta H_{(J)}$
0.1	0.022	0.22	0.900	1.000	-0.6564	-	-2670	-	-267	-1120
0.2	0.044	0.22	0.793	0.991	-0.6564	-0.0039	-2670	- 16	-547	-2290
0.3	0.087	0.29	0.644	0.920	-0.5376	-0.0362	-2190	- 147	-760	-3180
0.4	0.144	0.36	0.498	0.815	-0.4437	-0.0888	-1810	- 362	-941	-3940
0.5	0.320	0.64	0.260	0.520	-0.1938	-0.2840	- 790	-1160	-975	-4080
Von AVERBACH berechnete Daten: $x = 0.5$										
							- 795	-1085	-940	-3940

Die Aktivitäten sind einer Darstellung AVERBACHS entnommen, in der die Werte von BIRCHENALL und CHENG mit aufgenommen sind.

-4.34 kJ/g-At für 50 At-% Zink. Dieser Wert stimmt mit unseren eigenen Daten für diese Konzentration (-4.32 kJ/g-At) innerhalb der Fehlergrenzen überein.

Aus der Temperaturabhängigkeit des Dampfdruckes erhalten wir folgende partielle Bildungswärmen ($\Delta \bar{H} = RT^2 \cdot d \ln \gamma / dT$):

$\Delta \bar{H}_{Zn}(\text{cal})$	x_{Zn}	$x/(1-x)$
3720	0.434	0.77
3150	0.503	1.00
1860	0.537	1.16

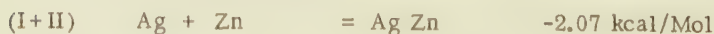
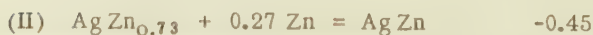
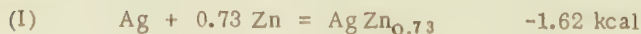
Die Bildungswärme der β -Phase für $x_{Zn} = 0.503$ setzt sich nun aus der Bildungswärme der an Zink ungesättigten β -Phase ($x = 0.42$, Gleichung I) und aus der Lösungswärme Q (Gleichung II) zusammen. Q ergibt sich aus dem Integral über die partielle Lösungswärme innerhalb des Homogenitätsbereichs der β -Phase von $x = 0.42$ bis $x = 0.503$ (Grenzen des Integrals: $0.42/0.58 = 0.73$; $0.503/0.497 = 1.00$).

$$Q = (1-x_{Zn}) \int_{0.73}^{1.00} \Delta \bar{H}_{Zn} d \frac{x_{Zn}}{1-x_{Zn}} = 0.5 \cdot (-0.9) = -0.45 \text{ kcal}$$

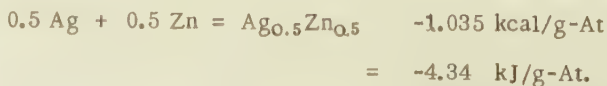
Die Bildungswärme der Legierung für $x = 0.503$ erhalten wir also in folgender Weise:



bzw.



oder je g-At Legierung



Für die beiden anderen Konzentrationen errechnen sich in analoger Weise -4.02 bzw. -4.30 kJ/g-At.

Zu einem Vergleich der Bildungswärmen der γ -, bzw. ε -Phase liegen bisher vom System Silber-Zink noch keine brauchbaren Messungen vor.

3. Diskussion der Bildungswärmen des Systems Silber-Zink

Bei der Betrachtung der Bildungswärme der Silber-Zink-Legierung (Abb. 20b) sehen wir, dass ihr Wert im allgemeinen exotherm ist.

Innerhalb der α -Phase nimmt die Bildungswärme mit zunehmendem Zinkgehalt langsam zu und besitzt an der Phasengrenze einen Wert von -1.4 kJ/g-At. Der Kurvenverlauf dieser Bildungswärme ist dabei in dieser Phase schwach gekrümmt.

In der bei grösserem Zinkgehalt stabilen β -Phase beginnt die Bildungswärme auffallenderweise mit einem geringeren Wert (-0.9 kJ/g-At) und wird mit steigendem Zinkgehalt noch weniger exotherm. Sie ändert sich dabei linear und beträgt an der Phasengrenze nur mehr -0.4 kJ/g-At. Diese β -Phase kann aber gegenüber der α -Phase nur stabil sein, wenn ihre freie Enthalpie niedriger liegt. Da die Bildungswärme um 0.5 kJ/g-At = 0.1 kcal/g-At positiver ist, muss die Entropie der β -Phase mindestens um 100/750 cal/grad = 0.13 cal/grad höher liegen. Dafür lassen sich drei Gründe angeben.

Die ideale Entropie ergibt sich aus der Formel $\Delta S = -R(x_1 \ln x_1 + x_2 \ln x_2)$ was eine Differenz an den beiden Phasengrenzen von 0.037 cal/grad ergibt.

Möglicherweise tritt aber noch durch eine Abweichung vom regulären Verhalten ein zusätzlicher Entropiebetrag dazu. Ausserdem ist noch die unterschiedliche Entropie des Elektronengases zu berücksichtigen, die sich aus der Formel $\Delta S(E) = N(E) (\pi/3)^2 k^2 T$ ergibt. Leider lässt sich über die Besetzungsdichte $N(E)$ keine quantitative Aussage machen. Zu berücksichtigen ist ferner die Gestalt der Brillouinzone, die vermutlich ebenfalls zu einer Änderung von $N(E)$ führt. Das Auftreten der β -Phase wird ja nach der Theorie von MOTT u. JONES dadurch erklärt, dass bei dieser VEK die $N(E)$ -Kurve anfängt höher zu verlaufen, als bei der α -Phase.

Wenn die β -Phase gegenüber der α -Phase durch eine höhere Entropie ausgezeichnet ist, so wird dieser Einfluss mit abnehmender Temperatur vermindert werden und die Phasengrenzen müssten deshalb zur stöchiometrischen Zusammensetzung hin verschoben werden. Das Zustandsdiagramm zeigt tatsächlich diesen Verlauf. Die vergleichsweise starke Krümmung der Phasengrenze könnte auch ein Hinweis dafür sein, dass die zusätzliche Entropie tatsächlich im wesent-

lichen durch die Dichte der VEK bestimmt ist und deshalb T proportional ist. Die Änderung der freien Enthalpie und damit der Löslichkeitsgrenze wäre dann proportional T^2 . Dass die Bildungswärme in der β -Phase mit zunehmender VEK sogar noch kleiner werden kann, ohne dass die β -Phase instabil wird, könnte ebenfalls dem Einfluss der VEK zugeschrieben werden. Es ist bekannt, dass beim Auffüllen der Brillouinzone $N(E)$ sehr stark zunimmt. Gleichzeitig damit müsste auch die Entropie des Elektronengases stark ansteigen, so dass die Abnahme der BW teilweise durch die Zunahme der Entropie kompensiert wird. Ausserdem ist hierfür auch das Verhalten der angrenzenden γ -Phase zu berücksichtigen.

Die γ -Phase zeigt nun, das ganz ungewöhnliche Bild, dass die Bildungswärme anfangs sogar positiv wird. Dieser Befund wird durch die beiden Messungen im heterogenen Bereich ($\beta + \gamma$) gestützt. Die im vorigen Absatz angestellten Betrachtungen über die Stabilität der β -Phase gelten in entsprechender Weise.

Hier bei der γ -Phase beträgt der Unterschied bei den Phasengrenzen sogar 2 kJ/g-At. Es ist aber zusätzlich noch die Lage der F-Kurve im Zustandsdiagramm zu berücksichtigen. Die Phasengrenzen unterliegen ja nur der Bedingung, dass die partielle freie Enthalpie der beiden Komponenten gleich werden. Der Absolutwert der integralen freien Enthalpie einer Phase kann aber durchaus positiver sein als bei der benachbarten Phase. Zu fordern ist lediglich, dass die Minima auf einer konkaven Kurve liegen. Die freie Enthalpie von Silber und Zink sind nur wenig voneinander verschieden, und die Verbindung der freien Enthalpie der Randkomponenten durch eine symmetrische konkave Kurve ergibt ein Minimum bei 0.50 At-%, also im Bereich der β -Phase. Das Minimum der freien Enthalpie der γ -Phase könnte also durchaus einen positiven Wert besitzen. Es zeigt sich jedenfalls, dass die Kenntnis der Entropie in diesen Phasen von grosser Bedeutung wäre.

Die Bildungswärme zeigt nun einen steilen Anstieg von 1.6 kJ/g-At bis zu einem Knick bei der stöchiometrischen Zusammensetzung Ag_5Zn_8 (-2.5 kJ/g-At). Sie fällt dann anschliessend etwas gegen die Phasengrenze ab. Die partielle Bildungswärme des Zinks ändert also an der stöchiometrischen Zusammensetzung ihr Vorzeichen. Das bedeutet, dass der Einbau von Zink-Atomen im Bereich von Zinkfehlstellen mit einem grösseren Energiegewinn verbunden ist, der Einbau von Zink-Überschuss dagegen mit einem geringeren Energieverlust. Dagegen ist der Einbau von Silberatomen in Silberfehlstellen nur mit einem geringen Energiegewinn verbunden, während die Erzeugung eines Überschusses von Silber einen starken Abfall der Bildungswärme zur Folge hat. Möglicherweise spielen hier auch Unterschiede der Ionenradien eine Rolle. Es wären deshalb Untersuchungen über die γ -Phase vom System Silber-Cadmium von Interesse, weil der Ionenradius des Cadmiums grösser als derjenige des Zinks ist (Zn^{++} 0.8 Å; Cd^{++} 1.0 Å;

$\text{Ag}^+ 1.2 \text{ \AA}$). Das System Silber-Cadmium wurde nach einer ähnlichen Methode kalorimetrisch von O. J. KLEPPA (Lit. 23) bereits gemessen. Die dabei erzielte Messgenauigkeit genügte aber nicht, den Verlauf der Bildungswärme in der γ -Phase feststellen zu können.

Ausserdem ist noch zu berücksichtigen, dass Energieeffekte durch die Auffüllung der Brillouinzone entstehen. Durch den steilen Anstieg der $N(E)$ -Kurve nimmt die mittlere Energie des Elektronengases etwas zu, womit die Bildungswärme etwas positiver werden sollte. Dieser Effekt müsste besonders ausgeprägt sein bei der γ -Phase, weil diese Brillouinzone eine viel bessere Näherung an die Fermikugel darstellt, als die Brillouinzone der körper- oder flächenzentrierten Phase. Allerdings wäre dann ein Abfall der Bildungswärme mit höherer VEK zu erwarten.

Einen steilen Anstieg der Bildungswärme im Bereich der γ -Phase fanden F. E. WITTIG u. G. PILLER (Lit. 2) im System Aluminium-Magnesium. Die dort gefundene Änderung der Bildungswärme entspricht etwa $1.5 \text{ kJ/g-At At-\%}$, während der hier gefundene Anstieg etwa $1.33 \text{ kJ/g-At At-\%}$ beträgt. Diese Änderung der Bildungswärme würde aber dann gleichsinnig verlaufen, wenn man annimmt, dass Aluminium nur ein Valenzelektron zum Leitfähigkeitsband liefert. (Da aber obige Arbeit aus äusseren Gründen nicht zu Ende geführt werden konnte, ist der Verlauf der Bildungswärme nicht mehr im einzelnen bestimmt worden.)

Der Anstieg der Bildungswärme in unserem System Silber-Zink kann aber vielleicht auch damit erklärt werden, dass die Bildungswärme nur solange stärker exotherm wird, so lange die Fermikugel bei der Auffüllung des Brillouinkörpers die Fläche dieses Körpers noch nicht berührt. Bei einer grösseren VEK als 1.62 tritt aber eine Übertagung der Brillouinzone ein, so dass möglicherweise der Energiegewinn bei zunehmender VEK geringer wird und deshalb die Bildungswärme wieder abfällt.

Eine genaue Erklärung für diese Erscheinung kann aber erst nach der Untersuchung vieler γ -Phasen erwartet werden.

Verständlicher dagegen ist der Verlauf der Bildungswärme in der hexagonalen ϵ -Phase. Diese liegt am Rande um einen geringen Betrag (0.3 kJ/g-At) höher, als die der benachbarten γ -Phase und fällt dann ziemlich steil wieder bis in den positiven Bereich hinein ab. Dieser Effekt lässt sich zwanglos deuten durch die Vermehrung der mittleren Energie der Valenzelektronen bei zunehmender VEK. Es ist nun von Interesse einen Vergleich mit der in einer anderen Arbeit (Lit. 24) untersuchten Bildungswärme der ebenfalls hexagonalen ζ -Phase des Systems Silber-Aluminium anzustellen. In der ζ -Phase tritt ein wesentlich steilerer

Abfall der Bildungswärme auf. Tragen wir aber die beiden Bildungswärmen gegen die VEK auf, so sieht man deutlich, dass der Abfall in beiden Systemen recht ähnlich verläuft (Abb. 22, Tabelle 12). Dieser Befund stützt unsere Ansicht, dass dieser Abfall im wesentlichen durch die Auffüllung der Brillouinzone mit wachsender VEK bedingt ist. Ein vollkommen paralleler Verlauf der beiden Kurven ist jedoch nicht zu erwarten, da auch andere Grössen (Unterschied der Ionenradien, des chemischen Verhaltens, der Achsenverhältnisse) die Bildungswärme mitbestimmen.

Wir sehen ausserdem, dass die ζ -Phase sich viel weiter nach geringen VEK erstreckt, und zwar bis in den Bereich der β -Phase bei einer VEK von 1.5. Es ist nun bekannt, dass die ζ -Phase eigentlich die normale 1.5 Verbindung darstellt und nur bei angenähert gleichen Radien der Komponenten auftritt. Die β , γ - und ϵ -Phase existieren dagegen vorwiegend bei grösseren Unterschieden der Radienverhältnisse. (Atomradien: Zn 1.3 Å; Al 1.4 Å; Ag 1.4 Å). Offensichtlich ist also im System Silber-Aluminium die ζ -Phase direkt mit der ϵ -Phase verschmolzen, so dass die γ -Phase nicht mehr auftreten kann.

Tabelle 12

Silber-Zink		Silber-Aluminium	
ΔH	VEK	ΔH	VEK
-2.55	1.691	-3.94	1.500
-2.02	1.734	-4.02	1.532
-0.97	1.776	-4.24	1.650
-0.25	1.794	-4.08	1.754
		-3.21	1.794
		-2.68	1.830

C. Die Mischungswärmen flüssiger Wismutlegierungen

Die Mischungswärmen flüssiger Metalle waren schon mehrfach Gegenstand kalorimetrischer Untersuchungen. Die nach verschiedenen Messmethoden erhaltenen Ergebnisse stimmen aber, wie schon erwähnt, auch hier nur in den seltensten Fällen auf 10% genau überein. Welche dieser Messmethoden aber den Absolutwert am besten wiedergibt, war bisher noch nicht erwiesen. Beim System Wismut-Blei, dessen Mischungswärme wir in einer früheren Arbeit bestimmt haben, konnten wir aber auf Grund der absoluten Eichung unseres Hochtemperaturkalorimeters eine Übereinstimmung auf 0.5% mit den gleichzeitig von O. J. KLEPPA (Lit. 8) gemessenen Daten erreichen. Die gute Übereinstimmung dieser Bildungswärmen ist ein weiterer Beweis für die Zuverlässigkeit unserer Apparatur.

Wir wollen nun im Anschluss an die früheren Messungen (Wismut-Blei) die Mischungswärmen im System Wismut-Zinn bestimmen.

Nach den bisherigen Untersuchungen ist das Vorzeichen der Mischungswärmen ΔH_M in diesem System noch fraglich.

(ΔH_M : -2500 J/g-At bis + 160 J/g-At).

1. Bestimmung der Mischungswärmen im System Wismut-Zinn. (475°C)

Für die Messung der Mischungswärme im System Wismut-Zinn verwendeten wir Metalle chemisch rein von Riedel-de-Haen. Die Messtemperatur betrug 475°C. Um eine Oxydation der Metalle zu verhindern, wurden die Messungen, wie schon erwähnt, unter Schutzgas (Argon) ausgeführt. Bei Vorversuchen hatte sich nämlich gezeigt, dass bei der Bestimmung der Mischungswärmen in Luftatmosphäre durch Oxydation der Metalle eine exotherme Reaktionswärme auftrat. Diese Nebenreaktion konnte deutlich an einer völlig falschen Abkühlungskonstanten des Kalorimeters bemerkt werden. Die Messergebnisse haben wir in Tabelle 14 zusammengestellt. Das Maximum der Mischungswärme liegt bei 55.2 At-% Zinn und beträgt 79.4 J/g-At (Abb. 23).

Die Auswertung der Mischungswärme wird zweckmässigerweise wie folgt vorgenommen. Nach der Theorie der regulären Lösungen ist $\Delta H_M = a \cdot x \cdot (1-x)$; $\Delta H/x(1-x) = \xi$ müsste also gleich a , und damit konstant sein. Eine Abweichung der Mischungswärme vom regulären Verhalten lässt sich also am besten beurteilen durch eine Berechnung und graphische Darstellung von ξ ($\xi = a + bx + cx^2$). Auf diese Weise konnten wir auch die Auswertung von ΔH vereinfachen. Es genügt nämlich ξ durch eine Ausgleichsrechnung 2. Grads zu bestimmen, um ΔH als Funktion 4. Grads darzustellen.

Tabelle 14

Die Mischungswärme im System Wismut-Zinn bei 475°C

Mes- sung	g-Atom	At-% Sn	gemessene Wärme- tönung (Joule)	ΔH		ϵ		$\xi = \frac{\Delta H}{x(1-x)}$
				(J/g-At)	(cal/g-At)	(J)	(%)	
1	0.8275	14.42	13.21	28.05	6.7	-1.3	4.5	227.8
2	0.5214	28.40	32.64	62.61	14.95	6.7	12.0	307.9
3	0.4366	43.98	31.58	72.33	17.3	-3.3	4.4	293.6
4	0.9972	49.86	76.23	76.45	18.3	-2.7	3.4	305.8
5	0.6626	60.02	48.40	73.05	17.5	-6.2	7.8	304.4
6	0.7269	76.39	52.38	72.06	17.2	9.8	15.7	399.4
7	0.7684	82.37	39.97	52.02	12.9	1.4	2.7	358.2
8	0.7931	87.13	28.22	35.58	8.4	-3.7	9.5	317.4

Auf diese Weise erhalten wir für

$$\xi = \Delta H/x(1-x) = -180.5x^2 + 336.6x + 194.1$$

und für

$$\Delta H_M = 180.5x^4 - 517.1x^3 + 142.5x^2 + 194.1x.$$

Die prozentuale Abweichung unserer Messungen von dieser Näherung haben wir in Tabelle 14 (Spalte 8) eingetragen. Sie beträgt im Durchschnitt 7.5%. Dieser relativ hohe Wert wird nicht nur durch die kleinen gemessenen Wärmetönungen erklärt, sondern kann auch durch geringe Verunreinigungen der verwendeten Metalle verursacht worden sein.

2. Vergleich der Mischungswärmen mit Literaturwerten.

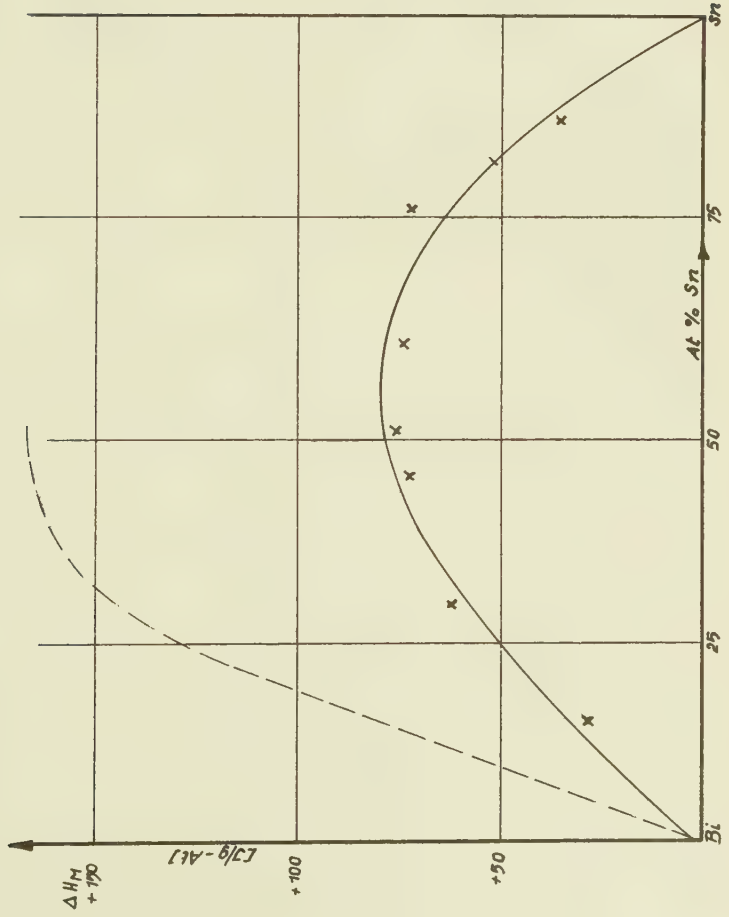
Die früheren und die eigenen Messungen im System Wismut-Zinn haben wir in Abb. 24 zusammengestellt. Wir können daraus entnehmen, dass bisher noch unklar war, ob die Mischung dieser Metalle exotherm oder endotherm verläuft.

Abb. 23

Bi - Sn

C. WAGNER u. G. ENGELHARDT

x eigene Messungen
475 °C



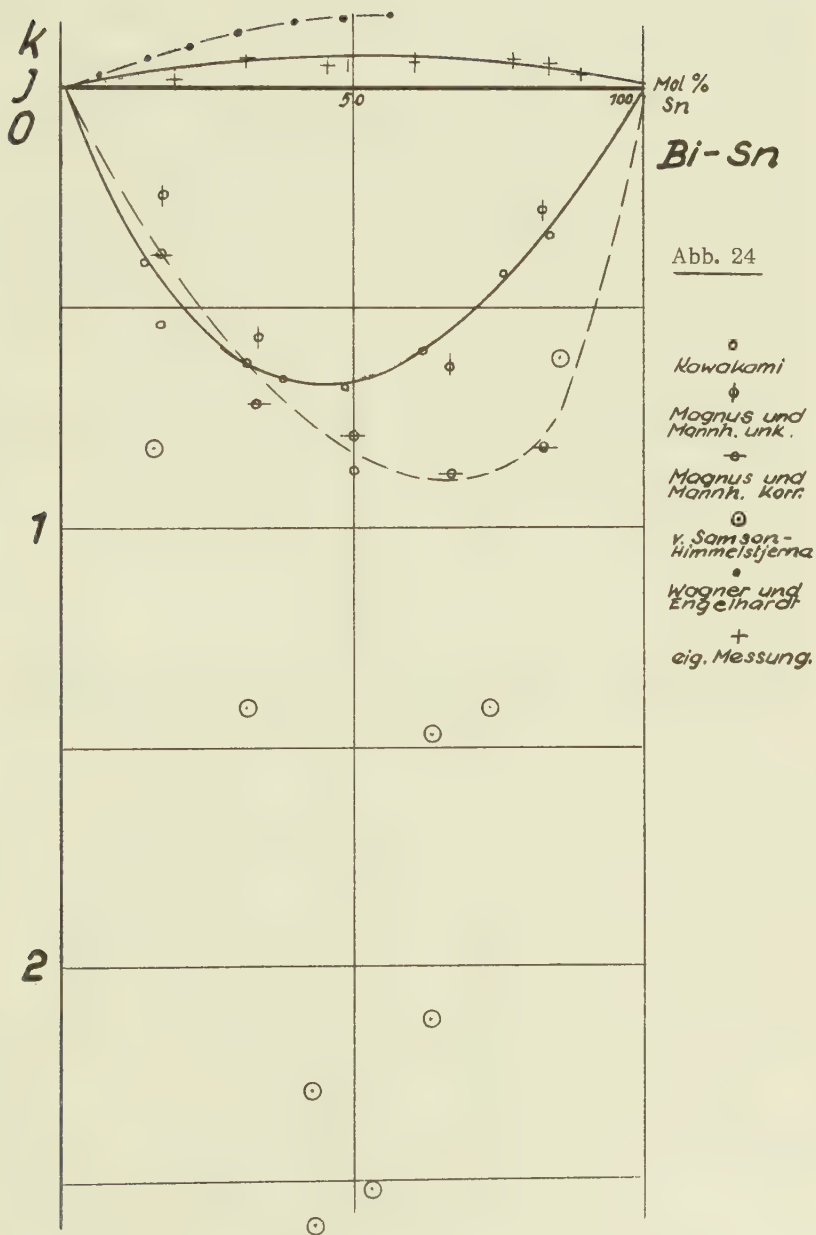


Abb. 24

Die kalorimetrischen Messungen von M. KAWAKAMI (Lit. 25), A. MAGNUS u. M. MANNHEIMER (Lit. 26) und die Messungen von H. O. v. SAMSON-HIMMELSTJERNA (Lit. 16) ergeben im Maximum Werte von -700 bis -2500 J/g-At (Abb. 24; negatives Vorzeichen = exotherm). Sowohl das Vorzeichen, als auch die grosse Streuung dieser Daten ist nach unserer eigenen Erfahrung bei diesen Messungen hauptsächlich durch die grosse Oxydationswärme des Wismut begründet. Denn erst nach vollkommenem Ausschluss von Sauerstoff (gasdichtes Reaktionsgefäss mit Argon als Schutzgas im Überdruck) erhielten wir reproduzierbare Messungen. Es zeigte sich dann, dass die Mischung in diesem System tatsächlich endotherm ist. Vermutlich konnte bei den älteren Geräten eine Oxydation der Metalle nicht verhindert und auch nicht festgestellt werden.

Wesentlich besser ist jedoch die Übereinstimmung unserer Werte mit den aus EMK-Messungen von C. WAGNER u. G. ENGELHARDT (Lit. 27) berechneten Mischungswärmen (Abb. 24; ebenfalls endotherm). Wir haben aus den Daten dieser Messungen (Tabelle 15, 1. und 2. Spalte) die Mischungswärmen berechnet (der Gang der Rechnung ist analog der Auswertung der Dampfdruckmessungen von B. L. AVERBACH). Wir finden eine maximale Mischungswärme von +166 J/g-At bei 50 At-% Zinn.

Tabelle 15

Berechnung der integralen Mischungswärmen im System Wismut-Zinn aus den partiellen Grössen $\bar{\Delta H}_{\text{Sn}}$ aus EMK-Messungen von C. WAGNER und G. ENGELHARDT

x	$RT \ln \gamma_{\text{Sn}} = \bar{\Delta H}_{\text{Sn}}$	$\int_0^x \bar{\Delta H}_{\text{Sn}} d \frac{x}{1-x}$	$\Delta H_{\text{M}} = (1-x) \int_0^x \bar{\Delta H}_{\text{Sn}} d \frac{x}{1-x}$	
0.046	136 [cal/g-At]	6.5 [cal]	6.2 [cal/g-At]	25.9 [J/g-At]
0.095	127	14.0	14.0	52.7
0.143	127	21.9	18.8	78.7
0.189	122	30.1	24.4	102
0.236	113	39.0	29.8	125
0.292	84	49.1	34.8	146
0.267	58	61.0	38.7	162
0.453	35	72.6	39.6	166
0.549	14	82.0	39.6	165

Da jedoch in dieser Arbeit die Temperaturabhängigkeit der Aktivitäten nicht angegeben ist, konnten wir die Bildungswärmen nur unter der Annahme des regulären Verhaltens ableiten, eine maximale Abweichung von etwa 100 J/g-At von unseren direkt bestimmten Mischungswärmen ist daher nicht überraschend.

3. Diskussion der Mischungswärmen von Wismutlegierungen.

Zunächst erkennt man, dass die Theorie der regulären Lösungen in den von uns gemessenen Wismutlegierungen (Bi-Sn und Bi-Pb) nicht erfüllt ist. ξ müsste nämlich in diesem Falle für den ganzen Konzentrationsbereich konstant sein. Betrachten wir die beiden ξ -Kurven (Abb. 25, Tab. 14 und 16), so sehen wir, dass in beiden Systemen diese ξ -Kurve in der Mitte höher liegt, als die Verbindungsgerade zwischen den beiden Randwerten. Die Mischungswärme fällt demnach im Maximum höher aus, als nach den beiden ersten Lösungswärmen zu erwarten wäre. Bemerkenswert ist ausserdem, dass die ersten Lösungswärmen im System Wismut-Blei nahezu gleich sind, während sie im System Wismut-Zinn sich deutlich unterscheiden. Eine Betrachtung weiterer Wismutlegierungen (Wismut-Cadmium (Lit. 24) und Wismut-Zink (Lit. 6)) zeigt, dass die Unterschiede sich mit abnehmendem Atomradius des zweiten Partners vergrössern. Wir vermuten deshalb, dass eine der Annahmen, die der Theorie der regulären Lösungen zugrunde liegt (durchwegs konstante Koordinationszahl), vor allem dann schlecht erfüllt ist, wenn grosse Unterschiede in den Atomvolumen bestehen. Diese Unterschiede scheinen auch die Differenz zwischen den ersten Lösungswärmen zu bedingen. So ist besonders befriedigend, dass im System Wismut-Blei die beiden ersten Lösungswärmen praktisch gleich sind.

Tabelle 16

Mischungswärme im System Bi-Pb

At-% Pb	ΔH (J/g-At)	ξ
50.08	-1098	4392
50.25	-1103	4414
34.77	- 988	4354
40.06	-1053	4384
45.65	-1096	4416
49.85	-1100	4400
49.91	-1110	4440
57.19	-1065	4350
62.50	-1022	4360

$$\xi_{Pb} = \Delta H(1-x) x = 3466.1 x^2 - 3396.3 x - 3547.0$$

für die Berechnung der ξ -Kurve wurden auch die Daten von O. J. KLEPPA verwendet, die auf 0.5% mit unseren Werten übereinstimmen.

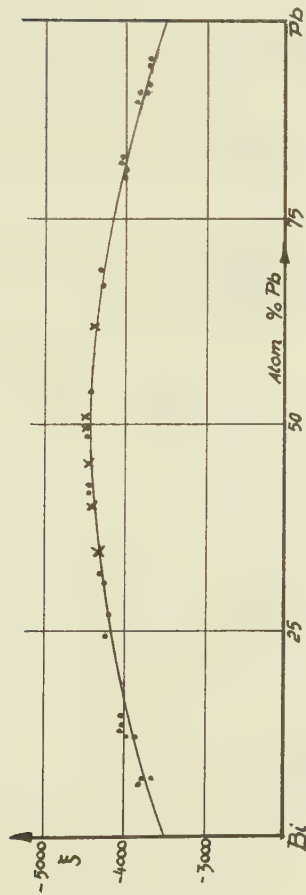
Abb. 25

Bi - Pb

$$\xi = \Delta H^M / x(1-x)$$

x eigene Messungen

• O. J. KLEPPA



Bi - Sn

$$\xi = \Delta H^M / x(1-x)$$

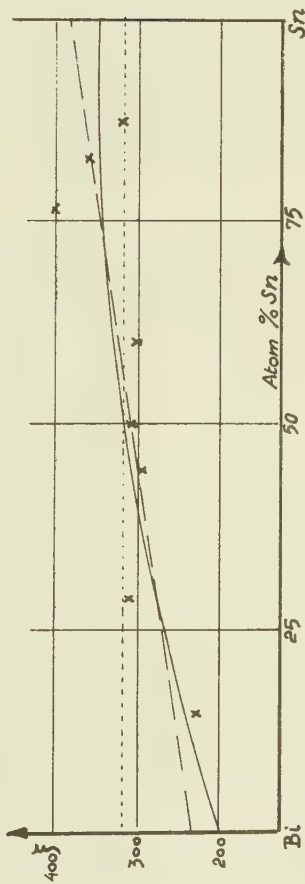
x eigene Messungen

Auswertung

0. Näherung

1. —

II. —



Röntgenographische Untersuchungen an den beiden flüssigen Metallen haben nämlich gezeigt (Lit. 26), dass die Verteilungskurve beider Metalle sehr ähnlich ist. Auffallend ist auch, dass die erste Lösungswärme des Metalls von höherer Wertigkeit (Bi) in einem Metall von geringer Wertigkeit (Pb, Sn, Cd, Zn) stärker positiv ist, also mehr endotherm, als die Lösungswärme bei umgekehrten Verhältnissen. (Lösen von Pb, Sn, Cd, und Zn in Bi.)

Bei den integralen Mischungswärmen können wir feststellen, dass bei diesen Wismutlegierungen das Maximum ebenfalls stärker endotherm wird mit abnehmendem Radius des zweiten Partners. (Bi-Pb -1104 J/g-At; Bi-Sn 79.4 J/g-At; Bi-Cd 866 J/g-At; Bi-Zn 4500 J/g-At, Abb. 26). Was die partiellen Grössen anbelangt, (Tabelle 17 und 18) weichen bei unseren beiden Systemen die Werte nicht besonders stark von den nach dem regulären Ansatz berechneten Daten ab (Abb. 27 und 28 unterbrochene Linie). Das Maximum in der partiellen Mischungswärme beim System Wismut-Zinn bei etwa 10 At-% muss nicht reell sein. Die gemessenen Reaktionswärmen bei kleinen Konzentrationen waren nämlich nur mehr sehr gering, und kleine Schwankungen der integralen Grösse verursachen eine grössere Unsicherheit der partiellen Grössen und der ξ -Werte für die Randkonzentrationen ($\Delta H/x(1-x)$).

Abhängigkeit der maximalen Mischungswärmen von Wismutlegierungen vom Radienverhältnis der Komponenten

Abb. 26

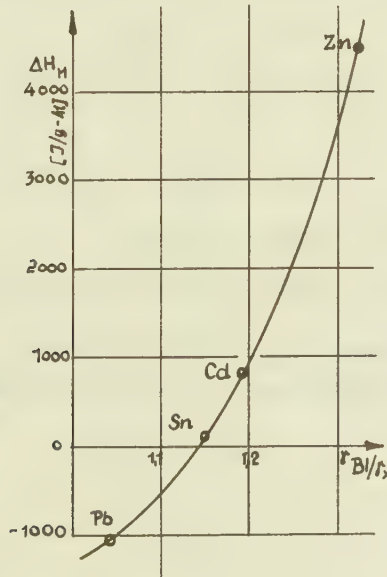


Tabelle 17

Berechnete Integrale und partielle Mischungswärmen des Systems Bi-Sn

Molenbruch x_{Sn}	ΔH [Joule]	$\overline{\Delta H}_1$ [Joule]	$\overline{\Delta H}_2$ [Joule]
0	0	0	194.1
0.1	20.3	-0.45	207.3
0.2	40.7	1.71	196.5
0.3	58.2	10.71	170.1
0.4	72.0	29.52	135.5
0.5	79.2	59.82	98.8
0.6	79.4	101.92	64.5
0.7	71.7	154.9	35.9
0.8	55.0	216.5	15.5
0.9	31.7	282.7	3.7
1.0	0	350.2	0.3

ΔH_M	$= 180.5 x^4 - 517.1 x^3 + 142.5 x^2 + 194.1 x$
$\overline{\Delta H}_1$	$= -541.5 x^4 + 1034.2 x^3 - 142.0 x^2$
$\overline{\Delta H}_2$	$= -541.5 x^4 + 1756.2 x^3 - 1693.0 x^2 + 284.5 x + 194.1$
ΔH_{Max}	$= 79.4 \text{ J/g-At } (x_{\text{Sn}} = 0.55)$

Abb. 27

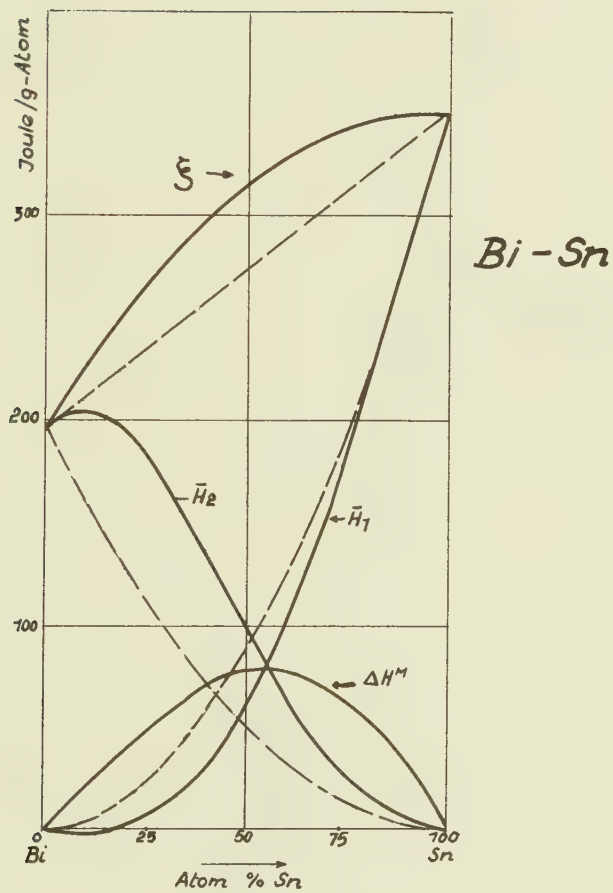


Abb. 28

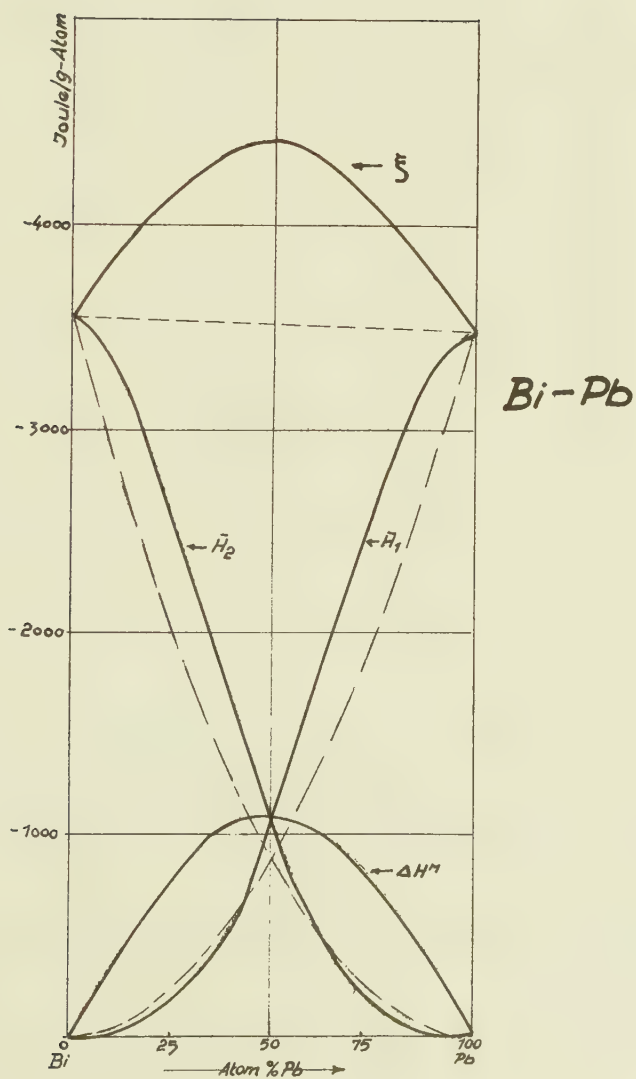


Tabelle 18

Berechnete Integrale und partielle Mischungswärmen des Systems Bi-Pb

Molenbruch x_{Pb}	ΔH [Joule]	$\overline{\Delta H}_1$ [Joule]	$\overline{\Delta H}_2$ [Joule]
0	0	0	-3574.0
0.1	-346.7	-14.19	-3339.1
0.2	-654.0	-99.19	-2873.3
0.3	-893.3	-299.9	-2278.9
0.4	-1044.24	-636.3	-1656.1
0.5	-1094.3	-1103.4	-1086.5
0.6	-1040.9	-1671.2	-620.7
0.7	-887.5	-2284.8	-288.6
0.8	-647.3	-2864.5	-93.1
0.9	-341.6	-3305.1	-12.3
1.0	0	-3487.2	0
$\Delta H_M = -3466.1 x^4 + 6862.4 x^3 + 150.7 x^2 - 3547 x$ $\overline{\Delta H}_1 = 10398.3 x^4 - 13724.8 x^3 - 150.7 x^2$ $\overline{\Delta H}_2 = 10398.3 x^4 - 27589.2 x^3 + 20436.5 x^2 + 301.4 x - 3547.0$ $\Delta H_{Max} = -1104 \text{ J/g-At } (x_{Pb} = 0.50)$			

Zusammenfassung

Im ersten Teil dieser Arbeit haben wir den Aufbau und das thermische Verhalten unseres Hochtemperaturkalorimeters beschrieben. Wegen der Verwendung von Zink (grosse Zeitkonstante der Probe) war es notwendig, das thermische Verhalten des Kalorimeters genau zu untersuchen.

Wir machten dabei die Feststellung, dass das übliche Auswertverfahren von Regnault-Pfaundler bei Hochtemperaturkalorimetern nur angewendet werden kann, wenn die Zeitkonstante der Probe wesentlich kleiner ist als die des ganzen Kalorimeters ($T_p \ll T_k$), oder die Wärmekapazität der Probe bei Eichung und Messung stets gleichgemacht wird, so dass das Kalorimeter nur mit einer Innenheizung geeicht werden muss. Für den anderen Fall haben wir eine andere, neue Auswertung der Temperatur-Zeit-Kurve des Kalorimeters gebracht.

Auf Grund unserer umfangreichen Untersuchungen konnten wir zeigen, dass das thermische Verhalten der Hochtemperaturkalorimeter hauptsächlich von den Zeitkonstanten des Kalorimeters (T_k) und der Probe (T_p) bestimmt wird. Zur Erreichung einer hohen Messgenauigkeit muss nach unseren Feststellungen das Verhältnis der beiden Zeitkonstanten T_p / T_k möglichst klein sein.

Ausserdem konnten wir empirisch eine Formel aufstellen, nach der es möglich ist, aus den Kalorienterdaten (Wasserwert, Zeitkonstanten usw.) näherungsweise die Reproduzierbarkeit der Messungen mit einem Hochtemperaturkalorimeter zu berechnen. Umgekehrt können somit für den Bau von Hochtemperaturkalorimetern günstige Kalorimeterdaten abgeleitet werden.

Diese von uns gewonnenen Gesichtspunkte bestätigen die Wirkungsweise eines anderen Hochtemperaturkalorimeters, das gleichzeitig und unabhängig von uns von O. J. KLEPPA (Lit. 6) nach einem anderen Aufbauprinzip entwickelt worden war. Die Absolutgenauigkeit dieser Apparatur beträgt ebenfalls 1%. Es bestätigt ausserdem auch unsere Vermutung, dass die Zeitkonstante unseres Kalorimeters noch vergrössert werden kann, wodurch wir die bei Zimmertemperaturkalorimetern erreichte Messgenauigkeit von Promille auch bei Hochtemperaturkalorimetern erzielen können. (Eine noch genauere elektrische Eichung durch Kompensationsmessung ist Voraussetzung.)

Mit unserem Hochtemperaturkalorimeter bestimmten wir die Bildungswärme fester und flüssiger metallischer Systeme bei 475°C, wobei wir bisher noch nicht beobachtete Feinheiten im Verlauf der Bildungswärmen feststellen konnten.

Im System Silber-Zink (Hume-Rotherysche Legierungen) finden wir als auffallendste Erscheinung, dass die Bildungswärme der an Zink ungesättigten γ -Phase

endotherm ist (+ 1.5 kJ/g-At) und dadurch um rund 2 kJ/g-At tiefer liegt, als die der benachbarten β -Phase (- 0.4 kJ/g-At). Bei grösserem Zinkgehalt der Legierung steigt die Bildungswärme in der γ -Phase sehr steil an (-2.5 kJ/g-At) bis zu einem Knick bei der stöchiometrischen Zusammensetzung Ag_5Zn_8 und fällt dann wieder etwas gegen die Phasengrenze ab.

In der hexagonalen ε -Phase beobachten wir einen sehr steilen Abfall der Bildungswärmen mit zunehmendem Zinkgehalt wieder bis in den positiven Bereich hinein (von -2.7 kJ/g-At bis + 1.5 kJ/g-At). Auch die in einer anderen Arbeit (Lit. 24) gemessene Bildungswärme der hexagonalen ζ -Phase des Systems Silber-Aluminium zeigt bei gleichen VEK nahezu den gleich starken Abfall der Bildungswärme, so dass diese Erscheinung durch die Vermehrung der mittleren Energie der Valenzelektronen mit zunehmender VEK gedeutet werden kann.

Für die Lösungswärme des reinen Silbers in flüssigem Zink finden wir -13.98 $\pm$ 0.13 kJ/g-At bei 475°C.

Die berechnete Mischungswärme der flüssigen Metalle Silber und Zink beträgt bei 475°C - 6.3 kJ/g-At im Maximum bei 50 At-%. Unsere Ergebnisse entsprechen somit nicht der Regel von O. KUBASCHEWSKI (Lit. 15), nach der die Mischungswärme etwa $\frac{2}{3}$ des Wertes der Bildungswärme betragen soll. Wir erhalten etwa den 2 bis 3fachen Wert für die Mischungswärme.

Im letzten Teil unserer Arbeit bestimmten wir die Mischungswärme des flüssigen Systems Wismut-Zinn. In diesem System war nach den bisherigen Untersuchungen noch das Vorzeichen fraglich. Die maximale Mischungswärme beträgt nach unseren Messungen 79.4 J/g-At bei 55.2 At-% Zinn (endotherm). Beim Vergleich der Mischungswärmen anderer Wismutlegierungen (Bi-Pb, Bi-Cd und Bi-Zn) konnten wir einige bemerkenswerte Feststellungen machen:

Der Unterschied der ersten Lösungswärmen bei diesen Wismutlegierungen wird mit zunehmendem Unterschied der Atomradien der beiden Partner grösser.

Die erste Lösungswärme des höherwertigen Metalls (Bi) in Metallen von niedriger Wertigkeit (Pb, Sn, Cd und Zn) ist stärker endotherm, als bei umgekehrten Verhältnissen (Lösen von Pb, Sn, Cd, Zn in Bi).

Die maximale Mischungswärme wird mit zunehmendem Unterschied der Atomradien stärker endotherm.

Lebenslauf

Ich, Franz Huber, bin am 20. 12. 1927 als viertes Kind des Oberlehrers Josef Huber und seiner Ehefrau Veronika, geb. Frank, in Ellighofen, Landkreis Kaufbeuren geboren. Von 1934 bis 1939 besuchte ich die Volksschule in Mittelstetten, Landkreis Schwabmünchen und anschliessend die Oberschule bei St. Stephan in Augsburg. Von dort wurde ich im Januar 1944 zur schweren Heimatflak eingezogen. Ab September 1944 war ich beim Arbeitsdienst und ab Januar 1945 bis Kriegsende beim Militär. Nach der Rückkehr aus der Kriegsgefangenschaft (Juli 1945) setzte ich mein Studium am Humanistischen Gymnasium bei St. Stephan in Augsburg im Jahre 1946 fort und legte 1948 die Reifeprüfung ab.

Im Wintersemester 1948/49 begann ich an der Universität München das Studium in Mathematik und legte 1951 die Vorprüfung zur wissenschaftlichen Prüfung für den Unterricht an Höheren Schulen ab. Anschliessend begann ich mein Physikstudium und bestand im Juli 1953 die Diplom-Vorprüfung in Physik an der Universität München. Sodann machte ich am Physikalisch-Chemischen Institut der Universität München meine Diplomarbeit (Mai 1954 bis Dezember 1955) und darnach meine Dissertation (Januar 1956 bis Mai 1957).

Während meines Studiums habe ich in mehreren Betrieben als Praktikant und längere Zeit als Werkstudent gearbeitet.

